

**Центральноукраїнський національний технічний університет**

**Кафедра «Екології та охорони  
навколишнього середовища»**

**ХІМІЯ**

**Методичні вказівки для виконання лабораторних робіт  
для студентів денної і заочної форм навчання напрямку  
132 - матеріалознавство**

**Кіровоград-2017**

Хімія. Методичні вказівки для виконання лабораторних робіт для студентів денної і заочної форм навчання напрямку 132-матеріалознавство/ Укл. Мартиненко А.П., Мартиненко В.Г.-Кропивницький: ЦНТУ, 2017.- 114 с.

Рецензент: к.с-г.н., доц. Коломієць Л.В.

### СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Телегус В., Бодак О. та інші. Основи загальної хімії. – Львів: Світ, 2000.- 424 с.
2. Боднарюк Ф.М. Загальна та неорганічна хімія, част. I. – Рівне: НУВГП, 2006.- 241 с.
3. Боднарюк Ф.М., Загальна та неорганічна хімія, част. II. – Рівне: НУВГП, 2008.- 312 с.
4. Панчук О. Неорганічна хімія, ч. I, конспект лекцій. – Чернівці: Рута, 2007.- 140 с.
5. Неділько С.А., Попель П.П. Загальна й неорганічна хімія. Задачі та вправи. – Київ: Либідь, 2001.- 400 с.
6. Стрельцов О.А., Мельничук Д.О., Снітинський В.В. і інш. Фізична і колоїдна хімія. – Львів: Ліг-Прес, 2002. – 456 с.
7. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. - Львів: Центр Європи, 2000. - 562 с.

### СПИСОК ДОДАТКОВОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Романова В.Н. Загальна та неорганічна хімія. – Ірпінь: Перун, 1998- 480 с.
2. Коров'янка О.О. Збірник задач і вправ із загальної хімії.- Чернівці: Рута, 2006.- 59 с.
3. Артеменко А.И. Органическая химия. - М: Высшая школа, 2002. - 559 с.
4. Органічна хімія в прикладах і задачах / За ред.. Юрченка О.Г. - К: Вища школа, 1993. - 192 с.
5. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Наука, 2006.- 444 с.

@ Хімія.  
Методичні вказівки для виконання  
лабораторних робіт  
/ Мартиненко А.П.,  
Мартиненко В.Г., 2017  
@ЦНТУ, Комп'ютерна верстка, 2017

**ЗМІСТ**

Вступ.....	4
Техніка безпеки.....	4
Лабораторні роботи:.....	4
1. Класи неорганічних сполук.....	4
2. Хімічна термодинаміка.....	16
3,4. Електрохімічні процеси.....	26
5. Розбавлені розчини.....	61
6. Хімічна переробка рідкого та твердого палива.....	81
7. Синтез полімерів.....	98

## ВСТУП

Хімічна промисловість – одна з провідних галузей важкої індустрії, де переважають хімічні методи переробки сировини та матеріалів у продукти безпосереднього споживання або засоби виробництва – проміжну сировину. Хімічна промисловість виробляє багато різноманітних продуктів: кислоти, луги, солі, мінеральні добрива, синтетичні смоли, каучуки, штучні і синтетичні волокна, барвники, фарби, хімічні реактиви.

Наукові принципи хімічного виробництва об'єднує наука «Хімічна технологія». Вона вивчає способи і процеси хімічної переробки сировини у предмети споживання і засоби виробництва, тобто промислові процеси, основою яких є хімічні реакції. Хімічна пов'язана з механічною технологією, об'єктом вивчення якої є засоби переробки сировини.

Хімічна технологія, як наука, спирається на закони, принципи, методи дослідження різних галузей людського знання: хімії, фізики, теплотехніки, економіки, наукової організації праці.

Хімічну технологію поділяють на дві окремі великі частини: технологію неорганічних речовин і технологію органічних речовин. Коли йдеться про загальну хімічну технологію, то до неї відносять металургію (наука про способи добування металів з руд та відходів виробництва, а також про надання металам і сплавам заданих властивостей). У металургії переважно мають справу з переробкою неорганічних речовин.

Хімічне виробництво має забезпечувати народне господарство високоякісною і дешевою продукцією. Цього можна досягти лише тоді, коли: вихід корисної продукції найбільший; робота апаратури найефективніша; витрати енергії якнайменші; використання побічних продуктів – найраціональніше.

### Техніка безпеки

Мета методичних вказівок – допомогти в опануванні хімії як експериментально-теоретичної науки. Тому перед кожною лабораторною роботою необхідно повторити за підручником відповідний теоретичний матеріал. Перш ніж виконувати будь-який хімічний дослід, уважно прочитати його опис, чітко визначити мету роботи, умови та порядок її проведення. У процесі виконання

досліді необхідно суворо дотримуватися інструкції та правил техніки безпеки.

## Лабораторна робота №1. Класи неорганічних сполук

### Теоретична частина

Основні класи неорганічних сполук – оксиди, кислоти, основи, солі. Головним завданням їх номенклатури є створення систематичних раціональних назв хімічних речовин. При цьому назви повинні якомога повніше описувати склад і будову сполук, а також, по можливості, хімічну природу, виконувати роль службової мови інформаційних систем на базі сучасних ЕОМ. Єдині правила, якими слід користуватися, створені Комісією з номенклатури Міжнародної спілки теоретичної та прикладної хімії (IUPAC). Назви аніонів йдуть за назвами катіонів. Наприклад, назви оксидів будуються так:

- $N_2O_5$  — диазот пентаоксид (азот геміпентаоксид), азот (V) оксид, азот (5+) оксид;
- $Al_2O_3$  — диалюміній триоксид (алюміній сесквіоксид), алюміній (III) оксид, алюміній (3+) оксид;

Якщо елемент утворює лише один оксид, то назва його може складатися лише з назви елемента та слова оксид:  $BaO$  — барій оксид;  $ZnO$  — цинк оксид; сполуки, що містять угруповання  $O_2$  та  $O_3$  називають:  $K_2O_2$  — калій пероксид;  $KO_2$  — калій надпероксид;  $KO_3$  — калій озонід; сполуки кисню з фтором:  $OF_2$  — кисень дифторид;  $O_2F_2$  — диокисень дифторид;

Назви основ та амфотерних гідроксидів утворюють з назви катіона і слова гідроксид:  $KOH$  — калій гідроксид;  $TiOH$  — талій (I) гідроксид;  $Cr(OH)_3$  — хром тригідроксид;

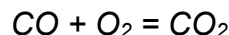
Якщо до складу сполуки крім гідроксиду входить оксид-іон, то в назві перелічують обидва аніона з відповідними числовими префіксами:  $WO(OH)_3$  — вольфрам тригідроксидмонооксид;  $VO(OH)_2$  — оксованадій (IV) дигідроксид, монооксованадій (2+) гідроксид, де  $VO^{3+}$  — радикал.

Систематичні назви кислот будуються на основі назв аніонів, а починаються з назви катіону, тобто водню:

- $H_2SeO_3$  — водень селенат (IV), дигідроген триоксоселенат, селенітна (IV) кислота;
  - $H_2SO_4$  — водень тетраоксосульфат (VI), сульфатна (VI) кислота, сульфатна кислота;
  - $HMnO_4$  — моноводень тетраоксоманганат, гідроген тетраоксоманганат (VII), перманганатна кислота;
  - $HNO_3$  — водень нітрат (V), водень триоксонітрат, нітратна кислота;
- Для деяких кислот комісія IUPAC дозволяє використання традиційних назв, наприклад:  $H_2SO_4$  — сірчана;  $H_3PO_4$  — фосфорна (ортофосфорна);  $HPO_3$  — метафосфорна;  $HNO_3$  — азотна та ін. Для водних розчинів галогеноводнів та інших можна зберегти традиційні назви:  $HCl$  — хлороводнева кислота, хлоридна;  $HBr$  — бромоводнева кислота, бромідна;  $HCN$  — ціановоднева кислота, ціанідна;  $HN_3$  — азидоводнева кислота, азидна.

Назви солей утворюються з назв катіонів і аніонів з відповідними числівниковими префіксами:  $ZnSO_4$  — цинк (II) сульфат;  $Hg_2(NO_3)_2$  — диртуть динітрат;  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  — диамоній дихромат (VI); амоній (1+) дихромат (2-);  $Fe_2(SO_4)_3$  — дизалізо три сульфат. До назви кислих солей додається слово водень (гідроген) з відповідним числовим префіксом:  $NaHCO_3$  — натрій гідрокарбонат (водень карбонат);  $NH_4H_2PO_4$  — амоній дигідрогенфосфат (диводеньфосфат);  $(MH_4)_2HPO_4$  — диамоній гідрогенфосфат (моноводеньфосфат);  $NaHS$  — натрій гідроген сульфід. Основні солі можуть називатись як подвійні, вважаючи  $O^{2-}$  та  $OH^-$  за гетероаніони:  $CaClOH$  — кальцій гідроксид хлорид;  $Cu_2CO_3(OH)_2$  або  $(CuOH)_2CO_3$  — дикупрум дигідроксид карбонат або біс(гідроксомідь)карбонат, димідь дигідроксид карбонат.

**Оксиди** — складні речовини, що складаються з атомів двох елементів, один з яких Оксиген зі ступенем окислення -2. Оксиди поділяють на солетворні та несолетворні. До останніх належить кілька оксидів, яким не відповідають сполуки інших класів:  $CO$ ,  $NO$ ,  $SiO$ ,  $N_2O$ . Байдужі оксиди  $NO$ ,  $CO$  не утворюють солей, але вступають в хімічні реакції:

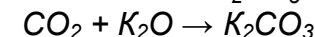
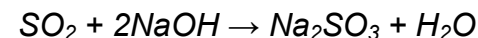


Більшість оксидів є солетворними. Вони поділяються на три групи: кислотні, основні та амфотерні.

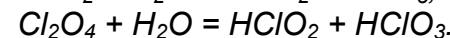
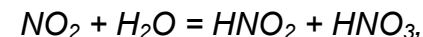
*Кислотними* є оксиди, яким відповідають кислоти. Наприклад:  $SO_3$ ,  $CO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $CrO_3$ . Їх називають ангідридами відповідних кислот, тому що при розчиненні у воді, вони утворюють ці кислоти:



Кислотні оксиди, як правило, містять елемент у вищому ступені окислення. Вони взаємодіють з основами та основними оксидами з утворенням солей:

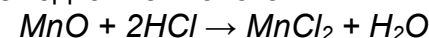


Деякі кислотні оксиди (так звані змішані) утворюють з водою дві кислоти:

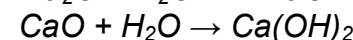


Деякі кислотні оксиди не взаємодіють з водою, наприклад  $SiO_2$ . Оксидам  $B_2O_3$ ,  $P_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_3$ ,  $SiO_2$  відповідають орто- і мета кислоти:  $HBO_2$  і  $H_3BO_3$ ;  $HPO_2$  і  $H_3PO_3$ ;  $HPO_3$  і  $H_3PO_4$ ;  $H_2SiO_3$  і  $H_4SiO_4$ ;  $HAsO_2$  і  $H_3AsO_3$ .

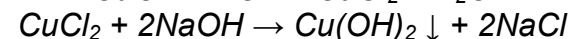
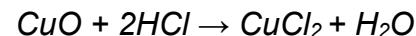
*Основними* є оксиди, яким відповідають основи. Наприклад:  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $CuO$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $CrO$ . Основні оксиди, як правило, містять елементи у нижчих ступенях окислення (+1, +2). Основні оксиди взаємодіють з кислотами:



Оксиди лужних та лужноземельних металів взаємодіють з кислотними оксидами. При розчиненні у воді вони утворюють основи:

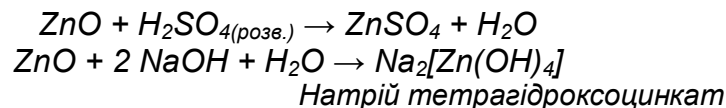


Інші основні оксиди у воді не розчиняються і утворюють відповідні основи непрямым шляхом:

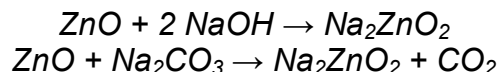


*Амфотерними* є оксиди, які, в залежності від умов, проявляють як основні, так і кислотні властивості. Такі оксиди, як правило, містять елементи у ступенях окислення +2, +3, +4. До них належать  $ZnO$ ,

$Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SnO$ ,  $PbO$ ,  $MnO_2$ . Наприклад, у розчині можливі реакції з кислотами і основами:



При сплавленні  $ZnO$  з лугами або содою утворюються безводні цинкати:



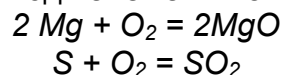
Амфотерним оксидам відповідають *амфотерні гідроксиди*:  $Zn(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Cr(OH)_3$ ,  $Sn(OH)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $Mn(OH)_2$ , які проявляють аналогічні властивості.

Тип оксиду визначається положенням елементів, їх створюючих, в періодичній системі. У періодах біля елементів головної підгрупи зліва направо у зв'язку із зменшенням атомного радіусу відбувається ослаблення основних і наростання кислотних властивостей оксидів. Так, наприклад, для елементів третього періоду: основні оксиди -  $Na_2O$ ,  $MgO$ ; амфотерний -  $Al_2O_3$ ; кислотні оксиди -  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $Cl_2O_7$ . У групах біля елементів головних підгруп зверху вниз у зв'язку із зростанням атомного радіусу спостерігається посилення основних властивостей оксидів. Наприклад, для елементів третьої групи:  $B_2O_3$  кислотний;  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  амфотерні;  $In_2O_3$ ,  $Tl_2O_3$  основні. Для елементів побічних підгруп (перехідні метали) характер зміни властивостей оксидів в періодах і групах складніший. З підвищенням їх ступеня окислення відбувається ослаблення основних і наростання кислотних властивостей, утворюваних ними оксидів. Наприклад:  $MnO$  (основний),  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$  (амфотерні),  $MnO_3$ ,  $Mn_2O_7$  (кислотні).

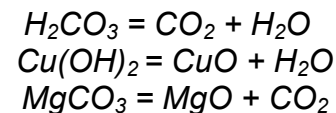
По агрегатному стану оксиди підрозділяються на тверді, рідкі і газоподібні. Тверді:  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ . Рідкі:  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ . Газоподібні:  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $SO_3$ ,  $CO_2$ . Також оксиди діляться на розчинні і нерозчинні у воді.

Отримують оксиди:

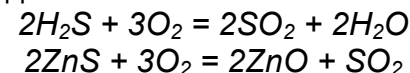
- при безпосередній взаємодії елементів з киснем:



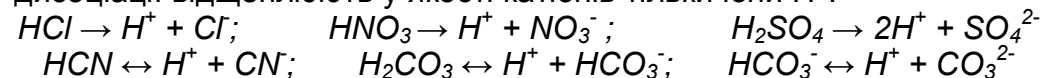
- при розкладанні кислот, основ, солей:



- при спалюванні з'єднань:



**Кислотами** називаються сполуки, молекули яких складаються з атомів Гідрогену та кислотного залишку. Це електроліти, які при дисоціації відщеплюють у якості катіонів тільки іони  $H^+$ :



Основність кислоти визначається кількістю атомів гідрогену в молекулі, здатних заміщуватися металом. За цією ознакою розрізняють:

- одноосновні кислоти:  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$ ,  $HCN$  і т. ін.

- двоосновні кислоти:  $H_2SO_4$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_2CrO_4$ ,  $H_2SiO_3$  і т. ін.

- трьохосновні кислоти:  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$ ,  $H_3BO_3$  і т. ін.

Основність кислот може бути і більшою.

Кислоти поділяють на сильні ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ), які повністю дисоціюють у розчині, і слабкі ( $CH_3COOH$ ,  $HCN$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$ ), які дисоціюють ступенево і у незначному ступені.

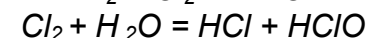
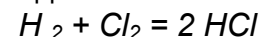
Кислоти поділяються також на кисневі та безкисневі. Молекули останніх не містять атомів Оксигену.

Кислоти одержують:

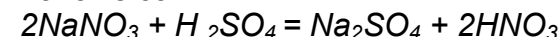
- при безпосередній взаємодії кислотних оксидів з водою:



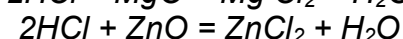
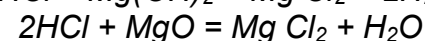
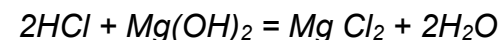
- при безпосередній взаємодії елементів з воднем або водою:

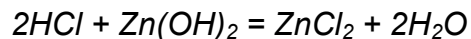


- при взаємодії кислот з солями:

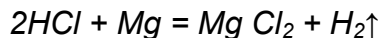


Характерними реакціями для кислот є реакції взаємодії з основами і основними оксидами, а також амфотерними оксидами і гідроксидами.



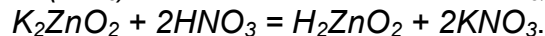
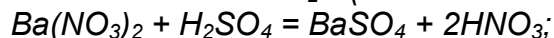
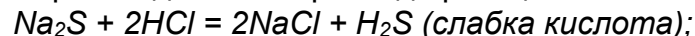


Кислоти взаємодіють з металами:

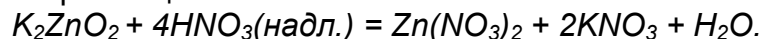


При цьому атоми металів окиснюються, а катіони Гідрогену відновлюються. Метали, що розміщуються в ряду стандартних електродних потенціалів праворуч від водню, з кислот його не витісняють. Не виділяється водень і при взаємодії металів з нітратною і концентрованою сульфатною кислотами.

Кислоти взаємодіють з солями. Ці реакції можуть відбуватися як у водному розчині, так і без води. Реакція між сіллю і кислотою можлива, якщо: 1) *кислота-продукт слабша за кислоту-реагент або є нестійкою*; 2) *сіль-продукт менш розчинна у воді сполука, ніж сіль-реагент*. Якщо на сіль у твердому стані подіяти кислотою, то реакція відбуватиметься за умови, що кислота-продукт є легкою сполукою або розкладається. Приклади реакцій:



Якщо в останньому випадку взяти надлишок  $\text{HNO}_3$ , то одержаний осад амфотерного гідроксиду розчинятиметься – відбувається реакція нейтралізації:

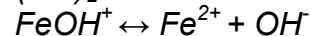


Реакція між натрій хлоридом і сульфатною кислотою можлива тільки тоді, коли сіль перебуває в твердому стані:



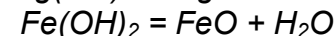
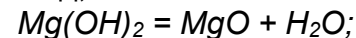
У водному розчині газ гідрогенхлорид не виділятиметься, бо має високу розчинність у воді.

**Основами** (гідроксидами) називають сполуки, які містять атоми металів і одну або кілька гідроксильних груп ( $-\text{OH}$ ). Це електроліти, які при дисоціації відщеплюють у вигляді аніонів тільки іони  $\text{OH}^-$ :

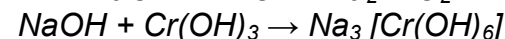
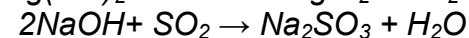
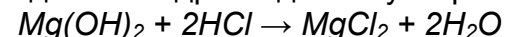


Заряд основного залишку визначається числом заміщених гідроксильних груп:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ .

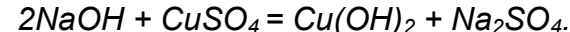
Основи є твердими речовинами. За розчинністю у воді вони поділяються на дві групи: розчинні (луги) і нерозчинні. Лугами є гідроксиди лужних і лужноземельних металів. Луги, як сильні електроліти, у водних розчинах практично повністю дисоціюють і змінюють забарвлення індикаторів. Луги  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$  стійкі до нагрівання. Наприклад,  $\text{NaOH}$  кипить за температури  $1400^\circ\text{C}$  без розкладання. Проте, більшість основ під час нагрівання розкладаються. Наприклад,



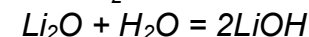
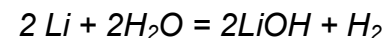
Гідроксиди інших металів у воді не розчиняються і є слабкими основами. Основи взаємодіють з кислотами, кислотними та амфотерними оксидами та гідроксидами з утворенням солей:



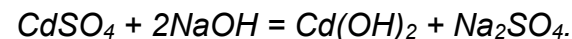
Гідроксиди також взаємодіють з солями:



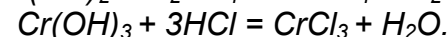
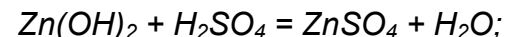
Розчинні у воді основи одержують при взаємодії активних металів і їх оксидів з водою:



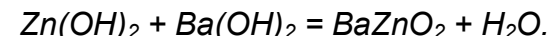
Нерозчинні у воді гідроксиди одержують при дії лугів на водні розчини солей:



Під дією кислот амфотерні гідроксиди проявляють основні властивості; при еквівалентних співвідношеннях утворюються середні солі:

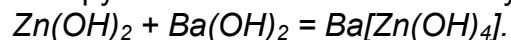


Під дією сильних основ – лугів, амфотерні гідроксиди виявляють кислотні властивості:

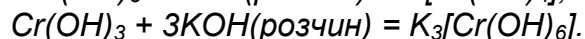
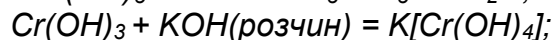
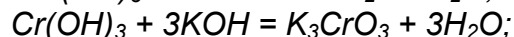
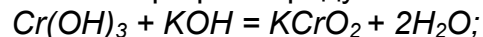


Склад продуктів реакції амфотерних гідроксидів з лугами залежить від умов проведення реакції. Так, наведена реакція відбувається при нагріванні (сплавлянні) суміші твердих речовин. Під час

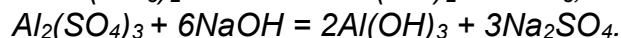
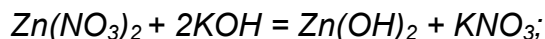
взаємодії  $Zn(OH)_2$  з водним розчином  $Ba(OH)_2$  утворюється координаційна сполука гідроксоцинкат, що містить у кислотному залишку гідроксильні групи замість атомів Оксигену:



Залежно від умов проведення реакції між гідроксидом хрому (III) і лугом можна одержати чотири різні продукти:



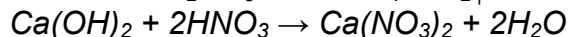
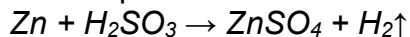
Амфотерні гідроксиди одержують, як і нерозчинні у воді основи, під час взаємодії солей з лугами. Щоб запобігти розчиненню гідроксидів у надлишку лугів, необхідно дотримуватися молярних співвідношень:



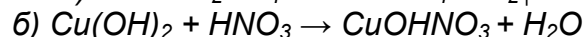
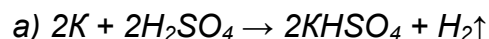
В надлишку розчину лугу одержані амфотерні гідроксиди розчиняються з утворенням розчинних гідроксокомплексів:



**Солі** – це сполуки, які містять атоми металу і кислотного залишку. Їх можна розглядати як продукти заміщення атомів гідрогену в молекулах кислот на атоми металу, або гідроксильних груп основ кислотними залишками. Якщо це заміщення повне – утворюються середні або нормальні солі:



Якщо заміщення неповне, утворюються або кислі (а), або основні (б) солі:



Солі одержують при взаємодії:

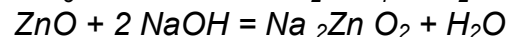
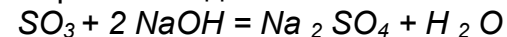
- металів з неметалами:  $2Na + Cl_2 = 2NaCl$

- металів з кислотами:  $Ca + 2HCl = CaCl_2 + H_2$

- основних і кислотних оксидів:  $CaO + CO_2 = CaCO_3$

- основних і амфотерних оксидів з кислотами:  $CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$

- кислотних і амфотерних оксидів з основами:



- основ з кислотами:  $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2H_2O$

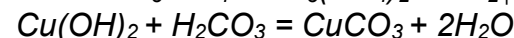
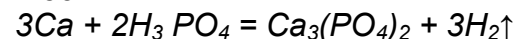
- солей з основами:  $NiSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Ni(OH)_2$

- солей з кислотами:  $CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HCl$

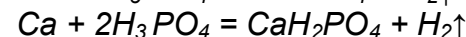
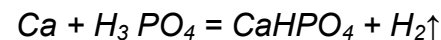
- солей з солями:  $CaSO_4 + Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + Na_2SO_4$

- металів з солями:  $Ca + CuSO_4 = Cu + CaSO_4$

Залежно від складу розрізняють три типи солей: нормальні (середні), кислі, основні. **Нормальні (середні) солі** – це продукт повного заміщення атомів водню в молекулі кислоти на метал або гідроксильних груп в молекулі основи на кислотні залишки. Ці солі утворюються, коли метал і кислота або основа і кислота узяті в еквівалентних кількостях:



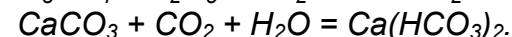
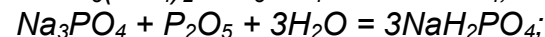
**Кислі солі** – це продукт неповного заміщення атомів водню в молекулі кислоти на метал. Ці солі утворюються, коли метал узятий в недостатці. Одноосновні кислоти кислих солей не утворюють:



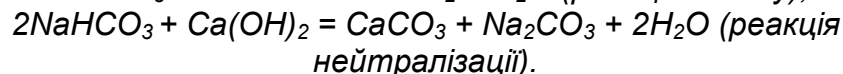
Кисла сіль може утворюватися під час взаємодії надлишку кислоти з основою (амфотерним гідроксидом):



Також кислу сіль можна одержати під час взаємодії середньої солі багатоосновної кислоти з цією ж кислотою чи її ангідридом (за наявності води):



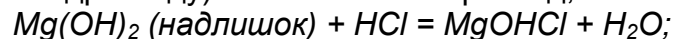
Кислі солі можуть вступати в реакції обміну та нейтралізації:



Більшість кислих солей добре розчиняються у воді.



**Основні солі** – це продукт неповного заміщення гідроксильних груп в молекулах багатокислотних основ кислотними залишками. Основні солі утворюються під час взаємодії надлишку основи (амфотерного гідроксиду) з кислотою. Наприклад,



Основні солі можна одержати також взаємодією середньої солі з меншою кількістю лугу (реакція неповного обміну) та під час реакції між основою і середньою сіллю:

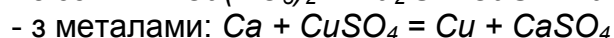
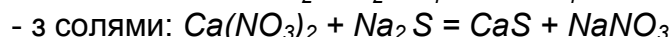
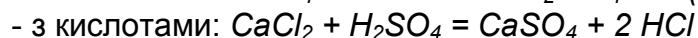


Для основних солей, як і для кислих, характерні реакції обміну та нейтралізації:



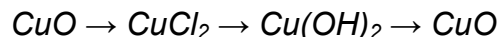
Майже всі основні солі малорозчинні у воді.

Солі взаємодіють:



Солі взаємодіють з металами, якщо метал в ряду стандартних електродних потенціалів стоїть перед металом, що утворює сіль.

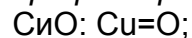
Між класами існує тісний зв'язок, тобто сполуки одного класу прямо або непрямо переходять у сполуки інших класів і назад. Так, з оксиду можна отримати сіль, потім гідроксид, і знову вихідний оксид:



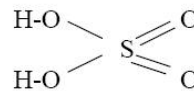
Графічні формули показують положення атомів, що входять до складу з'єднання, на площини і послідовність їх з'єднання. Для складання графічних формул необхідно визначити ступінь окиснення кожної частинки, що входить в дану молекулу. Одиничний заряд в графічній формулі визначається однією межею.

Елементи, що мають однаковий знак заряду, між собою не з'єднуються, окрім пероксидних з'єднань, вуглецевих містків.

*Графічні формули оксидів*

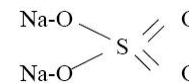


У кислотах кожний водень через кисень зв'язується з кислотоутворювачем:



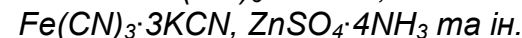
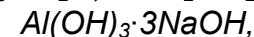
*Графічні формули основ: HO-Ca-OH*

Графічні формули солей креслять виходячи з початкових речовин з



яких утворені солі. Наприклад:  $\text{Na}_2 \text{ SO}_4 - 2 \text{ Na} + \text{H}_2\text{SO}_4$

Однією з важливих властивостей металів та їх іонів є здатність утворювати комплексні сполуки. На початку XIX ст. вивчали реакції сполучення молекул, в яких атоми, згідно з існуючими тоді уявленнями, вже використали свої валентності. Оскільки будова отриманих речовин і механізм утворення нових зв'язків були невідомими, вказували лише склад і кількість сполучених молекул, наприклад:



Ці сполуки були названі **комплексними**. Будову комплексних сполук було пояснено А.Вернером (1866-1919), який у 1894 р. висунув гіпотезу, згідно з якою валентність центрального атома, або, як його ще називають, **комплексоутворювача**, в процесі утворення комплексних сполук підвищується. Цей атом приєднує (координує) більше число інших атомів, молекул чи іонів, ніж це дозволяє його "звичайна" валентність. Теорія будови комплексних сполук була названа **координаційною теорією**. Вернер обґрунтував її, використовуючи дані щодо фізико-хімічних властивостей та ізомерії комплексних сполук. Усі висновки з координаційної теорії були

згодом підтверджені рядом інших методів, у тому числі прямими рентгеноструктурними дослідженнями.

В основу координаційної теорії покладені такі положення:

1. Комплексоутворювач (найчастіше іон металу) координує більшу кількість іонів протилежного знака або нейтральних молекул, ніж це дозволяє його "звичайна" валентність (ступінь окиснення). Найбільшу схильність до утворення комплексів виявляють катіони біметалів, наприклад  $Ti^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  та ін. Але комплексоутворювачами можуть бути й атоми металів (наприклад,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ), а також деякі неметали з високими ступенями окиснення ( $B^{3+}$ ;  $Si^{4+}$ ;  $P^{5+}$  та ін.).

2. Приєднані до комплексоутворювача частки (молекули, аніони) називаються **лігандами**. Ліганд може утворювати з комплексоутворювачем один або кілька хімічних зв'язків. Число хімічних зв'язків, що утворює ліганд з комплексоутворювачем, називається його **дентатністю**. Монодентатними є такі ліганди:  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $CN^-$ . Полідентатними найчастіше є органічні молекули або іони, що містять кілька функціональних груп:

$NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ ,  $(OOC - COO)_2^-$  (бідентатні ліганди),

$NH_2 - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_2 - NH_2$  (тридентатний ліганд)

3. Загальне число атомів усіх лігандів або груп атомів, що утворюють зв'язки з комплексоутворювачем, називають **координаційним числом комплексоутворювача**. Координаційне число так само важливе для характеристики елементів, як і їх ступені окиснення. Для комплексних сполук з монодентатними лігандами воно дорівнює числу приєднаних лігандів. Найчастіше зустрічаються комплекси з координаційним числом 4 і 6.

4. Комплексоутворювачі і ліганди сукупно складають **внутрішню координаційну сферу комплексу**, яку записують у квадратних дужках, її заряд дорівнює сумі зарядів комплексоутворювача і лігандів. У **зовнішній сфері** містяться іони, заряд яких дорівнює (але протилежний за знаком) заряду внутрішньої сфери. У **назвах комплексів** зазначають число лігандів (ді-, три-, тетра-, пента-, гекса-), потім назви лігандів. В назвах лігандів переважно застосовують суфікс "о" ( $Cl^-$  - хлоро,  $CN^-$  - ціано,  $NO_2^-$  - нітро, але  $NH_3$  - амін,  $H_2O$  - аква). Якщо у внутрішній сфері є кілька різних лігандів, спочатку вказують аніони, потім нейтральні молекули. Далі

подають назву комплексоутворювача для катіонних комплексів або корінь латинської назви комплексоутворювача з суфіксом "ат" для аніонних комплексів, у дужках - ступінь окиснення комплексоутворювача латинськими цифрами. Крім того, називають іони зовнішньої сфери. Приклади:

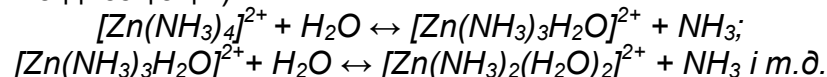
$K_3[Fe(CN)_6]$  – калій гексаціаноферат (III),  $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$  - дихлородіамінплатина(II);  $[Be(H_2O)_4]SO_4$  - тетраакваберилію (II) сульфат.

Згідно з положенням координаційної теорії внутрішня координаційна і зовнішня сфери являють собою протилежно заряджені іони, між якими здійснюється електростатичне притягання (іонний зв'язок). Складнішим є питання про природу зв'язку між комплексоутворювачем і лігандами. Незважаючи на те, що комплексоутворювач має незвично високу валентність, для пояснення природи хімічного зв'язку придатні методи для звичайних ковалентних молекул та іонних сполук: метод валентних зв'язків, метод молекулярних орбіталей, теорія іонного зв'язку з доповненням уявлень про розщеплення d-орбіталей (теорія кристалічного поля).

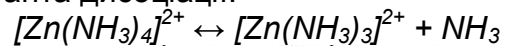
З позицій методу валентних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами здійснюються донорно-акцепторні зв'язки. Ліганди є донорами, а комплексоутворювач - акцептором електронних пар, причому комплексоутворювач використовує для утворення зв'язків не одну, а кілька вільних орбіталей. Різний характер хімічного зв'язку між внутрішньою і зовнішньою сферами, з одного боку, і між комплексоутворювачем і лігандами, з другого, проявляється у процесах дисоціації комплексних сполук у розчинах. Спочатку відбувається повний розпад на іони внутрішньої і зовнішньої сфер. Цей процес називають первинною дисоціацією комплексу, наприклад:



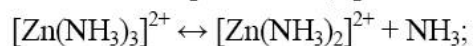
Далі оборотно і ступінчасто йде розпад внутрішньої сфери комплексу, точніше, заміщення лігандів на молекули розчинника (вторинна дисоціація):



Переважно використовують спрощені записи, у яких участь молекул розчинника не вказують. Кожній стадії дисоціації відповідає ступінчаста константа дисоціації:



$$K_1 = \frac{[Zn(NH_3)_3]^{2+} \cdot [NH_3]}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}$$



$$K_2 = \frac{[Zn(NH_3)_2]^{2+} \cdot [NH_3]}{[Zn(NH_3)_3]^{2+}}$$

Сумарному процесу вторинної дисоціації відповідає загальна константа дисоціації:

$$K = \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4]^{2+}}$$

Чим нестійкіший комплексний іон у розчині, тим інтенсивніше проходить процес вторинної дисоціації і тим більші значення мають константи дисоціації. Тому їх ще називають **константами нестійкості**. Константи нестійкості або обернені їм значення, які називають константами утворення (стійкості), як такі, що характеризують стійкість комплексних іонів у розчинах, наведені у відповідних довідкових таблицях.

### Експериментальна частина

#### Дослід 1. Одержання та властивості оксидів

А) Одержання та властивості сульфур (IV) оксиду. Нагрійте в залізній ложечці грудочку сірки, поки вона не займеться (зверніть увагу на колір полум'я). Опустіть ложечку з сіркою, яка горить, в колбу з водою і прикрийте її скляною пластинкою. Потримайте ложечку з палаючою сіркою над водою 15-20 с, після чого вміст колби збовтайте і перевірте реакцію розчину синім лакмусовим папірцем. Який газ утворюється при горінні сірки? Що утворюється при взаємодії цього газу з водою? Зробіть висновки про хімічні

властивості цього газу. Складіть рівняння реакцій.

Б) Одержання і властивості фосфор (V) оксиду. Проведіть з червоним фосфором дослід, аналогічний досліду А. Складіть рівняння реакцій горіння фосфору і взаємодії продукту горіння з водою (з утворенням мета-, ди- і ортофосфатної кислот).

В) Взаємодія кальцій оксиду з водою. Маленьку грудочку кальцій оксиду (негашеного вапна) збовтайте в пробірці з 1,5-2 мл води. Реакцію розчину перевірте фенолфталеїном (2-3 краплі). Складіть рівняння реакцій. Зробіть висновок про хімічний характер кальцій оксиду.

Г) Властивості магній оксиду і Нікол (II) оксиду. В дві пробірки покладіть по крупинці магній оксиду. В одну з них прилийте 1,5-2 мл розведеної хлоридної кислоти, а в другу – таку ж кількість концентрованого розчину натрій гідроксиду. Вміст пробірки, в якій реакція при кімнатній температурі не відбувається, нагрійте. Аналогічний дослід проведіть з Нікол (II) оксидом. Складіть рівняння реакцій. Зробіть висновок про хімічний характер магній оксиду і Нікол (II) оксиду.

Д) Властивості цинк оксиду та плюмбум (II) оксиду. Проведіть дослід, аналогічний досліду Г, з цинк оксидом та Плюмбум (II) оксидом. Для розчинення плюмбум (II) оксиду взамін хлоридної візьміть розведену нітратну кислоту. Чому? Складіть рівняння реакцій. Зробіть висновок про хімічний характер цих оксидів.

#### Дослід 2. Отримання і властивості гідроксидів

А) Отримання і властивості Купрум (II) гідроксиду.

Внести у дві пробірки по 2-3 краплини розчину  $CuSO_4$  і стільки ж 2н розчину  $NaOH$ . Що спостерігається? (Відмити колір осаду). В одну пробірку з осадом додати 2н розчин нітратної кислоти до повного розчинення осаду. В другу пробірку додати надлишок 2н розчину  $NaOH$ . Що спостерігається? Написати рівняння реакцій, визначити властивості Купрум (II) гідроксиду.

Б) Отримання і властивості Хром (III) гідроксиду. У дві пробірки внести по 3-4 краплини розчину  $Cr_2(SO_4)_3$  і додати в кожну по 1 краплини 2н розчину  $NaOH$ . Додати в одну пробірку з осадом 2н розчин  $HNO_3$ , в другу – надлишок 2н  $NaOH$ . Що спостерігається? Відмити колір отриманих розчинів і написати рівняння реакцій. Визначити характер і властивості Хром (III) гідроксиду.

В) Одержання та властивості малорозчинних у воді основ та амфотерних гідратів оксидів. В окремі пробірки налейте по 2 мл розчинів солей: Нікол (II) сульфату, кальцій хлориду, алюміній сульфату, цинк сульфату. До кожної пробірки додайте краплями розведеного розчину натрій гідроксиду до утворення осадів. Що це за осад? Напишіть рівняння реакцій їх утворення. Вміст кожної пробірки збовтайте та розділіть на дві частини. До однієї прилийте розведеної хлоридної кислоти, а до другої – концентрованого розчину  $\text{NaOH}$ . Опишіть спостереження. Складіть рівняння реакцій. Зробіть висновок про хімічну природу всіх гідратів оксидів.

#### Дослід 3. **Дія розчинів кислот і основ на індикатори**

В одну пробірку внести 2-3 краплі 2н розчину  $\text{NaOH}$ , в іншу – 2-3 краплі 2н розчину  $\text{HNO}_3$ . В кожну пробірку додати по 1-2 краплі розчину лакмусу. Як зміниться забарвлення індикатору? Аналогічний дослід зробити з індикатором фенолфталеїном. Як змінюється забарвлення індикатору?

#### Дослід 4. **Отримання одних солей з інших реакцією обміну**

Внести в пробірку 2-3 краплі розчинів солей  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Відмити колір отриманого осаду. Написати рівняння реакції в молекулярній та іонно-молекулярній формах.

#### Дослід 5. **Утворення солей при взаємодії кислот з металами**

В пробірку внести шматочок заліза, додати 3-4 краплі 2н розчину  $\text{HNO}_3$ . Що спостерігається?

#### Дослід 6. **Отримання солі витісненням менш активного металу з його розчину більш активним металом**

В одну пробірку внести 3-4 краплі розчину  $\text{CuSO}_4$ , в іншу – 3-4 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В кожну пробірку додати по шматочку цинку. Що спостерігається? Зробити висновок про напрямок подібних реакцій з точки зору взаємного розташування металів в ряду активності?

#### Дослід 7. **Отримання та властивості солей**

А) Одержання та властивості кальцій гідроген карбонату. Налійте в пробірку 3 мл розчину кальцій гідроксиду і пропускайте через нього з апарату Кіппа карбон(IV) оксид до утворення осаду. Відзначте колір осаду і продовжуйте пропускати газ. Що спостерігаєте? Напишіть рівняння реакцій одержання кальцій

карбонату і перетворення його в кальцій гідрогенкарбонат. Одержаний розчин розділіть у дві пробірки. В одну пробірку додайте розчину кальцій гідроксиду, а вміст другої нагрійте до кипіння. Які зміни відбуваються в пробірках? Напишіть рівняння реакцій.

Б) **Властивості калій гідроген сульфату.** У 3 мл води розчиніть декілька кристаликів калій гідрогенсульфату і розділіть розчин на дві пробірки. В одну пробірку вкиньте синій і червоний лакмусовий папірці. Який із них змінив колір? Чому? Напишіть рівняння реакцій електролітичної дисоціації калій гідрогенсульфату. До другої пробірки прилийте 2-3 мл розчину соди (натрій карбонат). Що відбувається? Напишіть рівняння реакцій.

В) **Одержання та властивості Кобальт (II) гідроксо хлориду.** До 3 мл розчину Кобальт (II) хлориду краплями додавайте розчин натрій гідроксиду до утворення синього осаду кобальт(II) гідроксо хлориду. Складіть рівняння реакції. Вміст пробірки перемішайте і розділіть на дві частини. До однієї долийте розведеного розчину  $\text{HCl}$  до розчинення осаду, а до другої – концентрованого розчину  $\text{NaOH}$ . Опишіть спостереження. Напишіть рівняння реакцій. Зверніть увагу, що спочатку утворюється основна сіль  $\text{CoOHCl}$ , а потім основа –  $\text{Co(OH)}_2$ .

Г) **Основні солі алюмінію.** До 2 мл розчину алюміній сульфату прилийте розчину амоній гідроксиду. Що відбувається? У результаті реакції, залежно від кількості прилитого амоній гідроксиду, можуть утворюватися алюмінійгідроксосульфат, алюмінійдигідроксо сульфат або алюміній гідроксид. Напишіть усі три рівняння реакцій.

#### Дослід 8. **Отримання та властивості комплексних сполук**

А) **Одержання кристалогідрату.** Помістіть у фарфоровий тигель декілька кристалів мідного купоросу  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  і підігрійте. Зверніть увагу на зміну кольору речовини. Після охолодження тигля додайте декілька крапель води. Відзначте колір розчину. Напишіть рівняння реакції (координаційне число  $\text{Cu}^{2+}$  дорівнює 4).

Б) **Одержання та властивості тетраамінкупрум (II) гідроксиду.** Налійте в пробірку 1 мл розчину Купрум(II) сульфату і додайте 0,5 мл розведеного розчину натрій гідроксиду. До одержаного осаду додайте краплями концентрований розчин аміаку. Що відбувається? Зверніть увагу на колір розчину. Напишіть рівняння реакції

розчинення Купрум(II) гідроксиду з утворенням тетраамінкупрум(II) гідроксиду. До одержаного розчину додайте краплями концентровану нітратну кислоту. Зверніть увагу на зміну кольору розчину. Напишіть рівняння реакції розкладу комплексу нітратною кислотою.

*В) Одержання та властивості гексааміннікол(II) гідроксиду.* Проведіть дослід, аналогічний попередньому, з розчином Нікол (II) сульфату. Зверніть увагу на колір осаду нікол(II) гідроксиду і колір розчину комплексної сполуки. Напишіть рівняння реакцій (координаційне число  $Ni^{2+}$  дорівнює 6).

*Г) Одержання та властивості діамінаргентум хлориду.* До 0,5 мл розчину аргентум нітрату прилийте 0,5 мл розчину натрій хлориду. Що спостерігається? До одержаного осаду додайте краплями концентрований розчин аміаку. Що відбувається? Напишіть рівняння реакцій одержання аргентум хлориду і його взаємодії з амоній гідроксидом (координаційне число  $Ag^+$  дорівнює 2). До одержаного розчину краплями додавайте концентровану нітратну кислоту. Що відбувається? Чому? Напишіть рівняння реакцій.

*Д) Утворення комплексних аніонів аргентуму.* До 0,5 мл розчину аргентум нітрату додайте 0,5 мл розчину натрій хлориду. Осад розділіть на дві частини. До однієї з них додайте 2 мл розчину натрій тіосульфату  $Na_2S_2O_3$ . Що відбувається? До другої частини прилийте 2 мл концентрованого розчину натрій хлориду і підігрійте. Що спостерігається? Напишіть рівняння реакцій.

*Г) Одержання та властивості Ферум(III) гексаціаноферату(II).* До 1 мл розчину ферум(III) хлориду прилийте 1 мл розчину калій гексаціаноферату(II)  $K_4[Fe(CN)_6]$  (жовта кров'яна сіль). Зверніть увагу на колір осаду ферум(III) гексаціаноферату(II) і напишіть рівняння реакцій його одержання. До осаду додайте розведеного розчину натрій гідроксиду. Зверніть увагу на зміну кольору осаду. Напишіть рівняння реакцій.

### Контрольні запитання

1. Визначення поняття „оксиди”.
2. Хімічні формули оксидів.
3. Класифікація оксидів (солеутворюючі: основні, кислотні, амфотерні; несолеутворюючі).

4. Характер оксидів в групах, підгрупах та періодах.
5. Номенклатура оксидів.
6. Фізичні та хімічні властивості оксидів.
7. Одержання оксидів.
8. Кисотно-основні взаємодії (вміти писати рівняння реакцій взаємодії між собою речовин основного, кислотного і амфотерного характеру).
9. Визначення поняття «основа».
10. Кислотність основ. Луги.
11. Номенклатура основ.
12. Властивості основ, їх одержання.
13. Визначення поняття.
14. Безоксигенові і оксигеновмісні кислоти.
15. Основність кислот. Мета- і ортокислоти.
16. Номенклатура кислот.
17. Властивості кислот та їх одержання.
18. Одержання, хімічні формули та номенклатура амфотерних гідратів оксидів.
19. Кислотні і основні формули амфотерних гідратів оксидів.
20. Визначення поняття: середні, кислі та основні солі.
21. Хімічні формули солей та їх номенклатура.
22. Властивості солей та способи їх добування.
23. Кисотно-основні взаємодії.

### Контрольні завдання

1. Напишіть хімічні формули таких сполук:

1	калій динітритодихлоропаладат(II), амоній дийодоаргентат(I), гексаамінцинк бромід
2	калій тетраціанопадат(II), хлоропентаакваванадій(III) хлорид, тетрааміннікол(II) йодид
3	гексаамінхром (III) фторид, кальцій диціанокупрат(I), гідроген дигідроксидихлороаурат(III)
4	калій пентафтороаквахромат(III), гексаамінрутений(III) йодид, рубідій дитіоціанатоаргентат(I)

5	натрій тетраціанокадмат, гексаамінхром(III) хлорид, калій дигідроксотетрахлороплатинат(IV)
6	діамінкупрум(I) гідроксид, тетрахлородіамінплатина, водень тетраціаноаурат(III)
7	калій трийодотриамінплюмбат(II), натрій гексатіоціанатоферат(II), тетрааквацинк хлорид
8	натрій тетраціаномеркурят (П), гексаамінрутений(III) хлорид, калій дихлородибромоакваферат(III)
9	літій тетрахлороберилат, тетрааміндіаквахром(III) нітрат, гексаамінкобальт(III) сульфат
10	стронцій диціанокупрат(I), калій диціанатотетрабромостибат(III), гексааміннікол(II) сульфат
11	гексааквахром(III) бромід, натрій тетрафтороцинкат, водень гідроксотрихлороаурат(III)
12	водень гідроксопентахлоростибат(V), діамінаргентум бромід, калій тетраціаноаурат(III)
13	гексаакванікол(II) йодид, калій тетратіоціанатомеркурят(II), натрій пентаціаноакваферат(II)
14	нітридохлоротетраамінкобальт(III) нітрат, калій гексагідроксостибат(V), тетраакванікол(II) сульфат
15	дійододіамінпаладій, гексаамінферум(III) бромід, водень гексахлоростанат(IV)

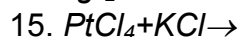
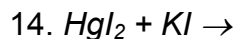
2. Визначіть заряд комплексного іону, ступінь окиснення комплексоутворювача, його координаційне число, назвіть ліганди, назвіть комплексну сполуку. Напишіть рівняння реакцій її дисоціації.

1	$[Cu(H_2O)_4]I_2$ ; $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$ ; $K_4[Fe(CN)_6]$
2	$[Cr(NH_3)_6]Br_2$ ; $Rb[Cu(CN)_2]$ ; $Na_3[Fe(NH_3)(CN)_5]$

3	$[Co(H_2O)_4Cl_2]$ ; $[Pd(NH_3)_4]Br_2$ ; $K_2[Zn(OH)_4]$
4	$[V(H_2O)_3F_3]$ ; $Na_3[Co(CN)_6]$ ; $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$
5	$H[CuI_2]$ ; $[Ni(H_2O)(NH_3)_5]F_2$ ; $[Pd(NH_3)_4](NO_3)_2$
6	$Na[Cr(OH)_4]$ ; $[Zn(NH_3)_6]I_2$ ; $K_2[Ru(H_2O)Br_5]$
7	$Cs[AgCl_2]$ ; $[Cr(H_2O)_5Br]Br_2$ ; $[Rh(NH_3)_6]I_3$
8	$[Co(H_2O)(NH_3)_5]F_2$ ; $Cs[Cu(CN)_2]$ ; $[Cr(H_2O)_6]F_3$
9	$K_3[Fe(H_2O)(CN)_5]$ ; $[Rh(NH_3)_6]Cl_3$ ; $H[AuCl_2]$
10	$[Au(NH_3)_4]Br_3$ ; $Li_3[Fe(CN)_6]$ ; $[Rh(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$
11	$Cs[FeBr_4]$ ; $[Cu(NH_3)_2]NO_3$ ; $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$
12	$Na_2[CdBr_4]$ ; $[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$ ; $[Cr(H_2O)_6](NO_3)_3$
13	$[V(H_2O)_4Cl_2]Cl$ ; $Cs[Cu(CN)_2]$ ; $[Cr(NH_3)_6](OH)_3$
14	$Na[AuBr_2]$ ; $K[Fe(H_2O)_3Cl_3]$ ; $(NH_4)_2[PtCl_4(OH)_2]$
15	$[Zn(NH_3)_4]I_2$ ; $Mg[Cu(CN)_4]$ ; $Na_3[Co(CN)_5(OH)]$

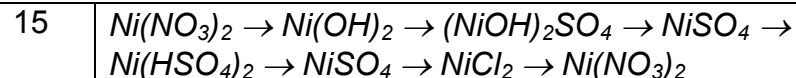
3. Закінчіть нижченаведені рівняння, назвіть продукти реакцій, розставте відповідні коефіцієнти:

- $Cu(OH)_2 + NH_4OH \rightarrow$
- $[Ag(NH_3)_2]Cl + HNO_3 \rightarrow$
- $Ni(OH)_2 + NH_4OH \rightarrow$
- $[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$
- $AgCl + NH_4OH \rightarrow$
- $[Ni(NH_3)_6](OH)_2 + HNO_3 \rightarrow$
- $AgCl + NaCl \rightarrow$
- $AgCl + Na_2S_2O_3 \rightarrow$
- $Fe(CN)_2 + KCN \rightarrow$
- $Fe(CN)_3 + KCN \rightarrow$
- $K_4[Fe(CN)_6] + FeCl_3 \rightarrow$
- $K_3[Fe(CN)_6] + FeSO_4 \rightarrow$
- $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + NaOH \rightarrow$



4. Скласти схему перетворень згідно варіанта. Згрупувати всі речовини, що є в схемі перетворень, у відповідні класи. Дати назви речовинам.

1	$FeCl_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe(OH)_2NO_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe(HSO_4)_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$
2	$Cu \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuOHCl \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu_3(PO_4)_2 \rightarrow Cu(H_2PO_4)_2$
3	$SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow SO_2 \rightarrow K_2SO_3 \rightarrow KHSO_3 \rightarrow SO_2 \rightarrow CaSO_3 \rightarrow Ca(HSO_3)_2 \rightarrow CaCl_2 \rightarrow CaOHCl$
4	$NaOH \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CO_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow (CaOH)_2CO_3$
5	$Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgOHNO_3 \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgCl_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 \rightarrow MgO \rightarrow MgCO_3 \rightarrow Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgSO_4$
6	$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(HSO_4)_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow NaAlO_2 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlOHCl_2 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Al(NO_3)_3$
7	$HNO_3 \rightarrow AgNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(HSO_4)_2 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2ZnO_2$
8	$Fe_2O_3 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow Fe(NO_3)_3 \rightarrow FePO_4 \rightarrow Fe(H_2PO_4)_3 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeOHCl_2 \rightarrow Fe(OH)_3$
9	$H_3PO_4 \rightarrow (CaOH)_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow H_3PO_4 \rightarrow P_2O_5 \rightarrow Na_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 \rightarrow Ba(H_2PO_4)_2 \rightarrow BaSO_4$
10	$S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow Cu(HSO_4)_2 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow (ZnOH)_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4$
11	$Be \rightarrow BeO \rightarrow BeSO_4 \rightarrow Be(HSO_4)_2 \rightarrow BeSO_4 \rightarrow Be(OH)_2 \rightarrow BeOHNO_3 \rightarrow Be(NO_3)_2 \rightarrow BeO \rightarrow K_2BeO_2$
12	$CuS \rightarrow CuO \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(HSO_4)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuOHNO_3 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2$
13	$Sn \rightarrow SnCl_2 \rightarrow Sn(NO_3)_2 \rightarrow SnOHNO_3 \rightarrow Sn(OH)_2 \rightarrow Na_2SnO_2 \rightarrow SnSO_4 \rightarrow Sn(HSO_4)_2 \rightarrow SnSO_4$
14	$SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Cu(HSO_4)_2 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow (CuOH)_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4$



### Домашнє завдання

1. Дайте назви таким сполукам:  $Na_2O_2$ ,  $KO_3$ ,  $MgO$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $CuO$ ,  $KHSO_4$ ,  $KHSO_3$ ,  $(CuOH)_2CO_3$ .
2. Дайте назву солям:  $K_3AsO_4$ ,  $Na_2Cr_2O_7$ ,  $BaSO_4$ ,  $Ba(HSO_4)_2$ ,  $CrOHNO_3$ . Напишіть формули ангідридів таких кислот:  $H_2SO_3$ ,  $HClO_3$ ,  $HBrO$ ,  $H_2MnO_4$ ,  $H_2Cr_2O_7$ . Дайте назву кислот і їх ангідридів.
3. Дайте назву таким сполукам:  $K_2O_2$ ,  $MnO_2$ ,  $BaO_2$ ,  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2S$ .
4. Які солі можна одержати, якщо мати у своєму розпорядженні  $CuSO_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $K_3PO_4$ ,  $BaCl_2$ ? Напишіть рівняння реакцій і дайте назву одержаним солям.
5. Дайте назву солям:  $BiOCl$ ,  $[Al(OH)_2]_2SO_4$ ,  $(ZnOH)_2CO_3$ ,  $Na_2HPO_4$ ,  $NaHS$ .
6. Які солі можна одержати, якщо мати у своєму розпорядженні  $Na_2SO_4$ ,  $AgNO_3$ ,  $Na_3PO_4$ ,  $SrCl_2$ ? Напишіть рівняння реакцій і дайте назву одержаним солям.
7. Дайте назву солям:  $(CuOH)_2CO_3$ ,  $KHS$ ,  $K_2S$ ,  $BaCrO_4$ ,  $Ca_2P_2O_7$ .
8. Напишіть формули оксидів, які відповідають наступним гідроксидам:  $Mg(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_2$ ,  $KOH$ ,  $Ca(OH)_2$ . Дайте назву цим сполукам.
9. Дайте назву солям:  $Zn(NO_3)_2$ ,  $NaH_2SbO_4$ ,  $K_2H_2P_2O_7$ ,  $CaCrO_4$ ,  $Al(OH)_2NO_3$ . Наведіть приклади їх одержання.
10. Напишіть формули ангідридів таких кислот:  $H_2SO_4$ ,  $HClO$ ,  $H_2CO_3$ ,  $H_3BO_3$ ,  $H_4P_2O_7$ ,  $HMP_4O_4$ . Дайте назву кислотам та їх ангідридам.
11. Дайте назву солям:  $NaCl$ ,  $NaClO$ ,  $NaClO_2$ ,  $NaClO_3$ ,  $NaClO_4$ . Наведіть приклади їх одержання.
12. Дайте назву солям:  $SbON_3$ ,  $AlOHNO_3$ ,  $Cd(HS)_2$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Наведіть приклади їх одержання.
13. Дайте назву таким сполукам:  $SO_3$ ,  $N_2O$ ,  $N_2O_3$ ,  $Cl_2O_7$ ,  $Ni(OH)_2$ ,  $H_3BO_3$ ,  $Ti(OH)_3Cl$ . Наведіть приклади їх одержання.

14. Напишіть формули кислотних оксидів, які відповідають кислотам:  $H_2SeO_4$ ,  $H_2Cr_2O_7$ ,  $HMnO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_3$ . Дайте назву цим сполукам.
15. Дайте назву кислотам за традиційною, систематичною та раціональною номенклатурою:  $H_2MnO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_3$ ,  $HI$ ,  $HNO_2$ .
16. Які оксиди відповідають основним, амфотерним, кислотним:  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $FeO$ ,  $CO_2$ ,  $Mn_2O_7$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ ? Дайте назву оксидам.
17. Дайте назву таким сполукам:  $Ni(OH)NO_3$ ,  $MgNH_4PO_4$ ,  $K_2CO_3$ ,  $PbO$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Ba(OH)_2$ .
18. Дайте назву комплексним солям:  $[Ag(NH_3)_2]Cl$ ,  $K_2[PCl_4]$ ,  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ ,  $[Ce(H_2O)_6]Cl_3$ . Які оксиди можна одержати при нагріванні таких речовин:  $H_2SiO_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $NaHCO_3$ ? Дайте назву вихідних речовинам.

## Лабораторна робота №2. Хімічна термодинаміка

### Теоретична частина

Хімічна термодинаміка – це наука, що вивчає перехід енергії з однієї форми в іншу, енергетичні ефекти, що супроводжують фізичні та хімічні процеси, а також можливість і напрямок перебігу того чи іншого процесу.

Одним з основних понять термодинаміки є поняття термодинамічної системи. **Система** – це тіло або група тіл, які уявно або дійсною границею відокремлені від навколишнього середовища. Розрізняють наступні системи: *ізолювана* – система не обмінюється з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією; *закрита* – система обмінюється з навколишнім середовищем тільки енергією, але не речовиною; *відкрита* – система обмінюється з навколишнім середовищем, і речовиною і енергією (живі організми і рослини відносяться до відкритих систем). Система характеризується деякими фізичними і хімічними властивостями, а саме, тиском ( $P$ ), об'ємом ( $V$ ), температурою ( $T$ ), енергією ( $E$ ), кількістю молів речовини ( $n$ ) та ін. Ці властивості часто називають **параметрами системи**. Сукупність параметрів, що набувають певних значень, визначають **стан системи**. Параметри зв'язані між собою рівнянням, яке називають рівнянням стану.

Наприклад, для ідеального газу це є рівняння Клайперона-Менделєєва:

$$pV = nRT$$

Важливою характеристикою термодинамічної системи є її **внутрішня енергія**. Внутрішня енергія включає в себе всі види енергії часток всередині системи – енергію ядер, електронів, енергію зв'язку атомів в молекулі, енергію міжмолекулярної міжйонної взаємодії, енергію поступального, коливального, обертального руху часток і ін. В термодинаміці обмін енергії між системою і середовищем здійснюється у вигляді тепла ( $Q$ ) і роботи ( $A$ ). Між цими процесами є суттєва відмінність. Передача енергії у вигляді теплоти здійснюється хаотичним, невпорядкованим рухом часток системи (молекул, іонів, атомів). Передача енергії у вигляді роботи здійснюється впорядкованим рухом. В основі вивчення термодинамічних процесів лежать закони термодинаміки. Відповідно до першого закону термодинаміки теплота  $Q$ , що поглинається системою при переході її із початкового стану в кінцевий витрачається на збільшення її внутрішньої енергії  $U$  і на здійснення роботи проти зовнішніх сил, зокрема, проти зовнішнього тиску, отже:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$$

$$Q = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V, \quad (2.1)$$

де  $U_1$  і  $U_2$  внутрішня енергія системи в початковому і кінцевому станах;  $V_2$  і  $V_1$  – об'єми системи в початковому і кінцевому станах;  $p$  – тиск, при якому здійснюється процес ( $p = \text{const}$ , ізобарний процес).

Рівняння (2.1) є математичною формою виразу першого закону термодинаміки, який формулюється наступним чином: **Теплота, що поглинається системою, витрачається на зміну внутрішньої енергії і на здійснення системою роботи.**

Зміна внутрішньої енергії  $\Delta U$  залежить лише від початкового і кінцевого стану процесу, що протікає, і не залежить від умов протікання цього процесу. Робота  $A$ , а відповідно і  $Q$  залежить від шляху процесу. Якщо при постійній температурі процес протікає при постійному об'ємі (ізохорний процес), то  $A = p\Delta V = 0$ , тоді:

$$QV = \Delta U. \quad (2.2)$$

Таким чином, вся теплота, що надходить до системи при ізохорному процесі ( $V = \text{const}$ ), витрачається лише на збільшення



внутрішньої енергії системи. Якщо процес протікає при постійному зовнішньому тиску і температурі (ізобарний процес), то рівняння (2.1) можна записати у вигляді:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1), \quad (2.3)$$

Введемо в рівняння (2.3) нову функцію:  $H_1 = U_1 + pV_1$ ,  $H_2 = U_2 + pV_2$ , тоді  $Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$ . Функція  $H$  називається **ентальпією**, тобто, при ізобарному процесі вся теплота, яку поглинула система, витрачається на збільшення ентальпії. Зміна ентальпії системи  $\Delta H$  і теплових ефектів  $Q_v$  і  $Q_p$ , як і  $\Delta U$ , не залежить від умов протікання процесу, а залежить лише від початкового і кінцевого станів системи, оскільки  $\Delta V$  різниця між кінцевим і початковим об'ємами системи – не залежить від способу його зміни.

В рівняннях (2.1)-(2.3) величина  $Q$  вважається позитивною, якщо теплота виділяється системою і негативною, якщо теплота поглинається. Якщо робота  $A$  системи здійснюється проти зовнішніх сил, то вона від'ємна і, навпаки, позитивна робота здійснюється над системою.  $\Delta U$  – позитивна, якщо внутрішня енергія системи збільшується і негативна, якщо зменшується,  $\Delta H$  – позитивна, якщо система поглинає тепло і негативна, якщо тепло виділяється. Таким чином, між функціями  $Q_p$  і  $\Delta H$  існує співвідношення:  $Q_p = -\Delta H$ .

Підсумовуючи вище сказане, приходимо висновку, що перший закон термодинаміки є виразом більш загального закону – закону збереження енергії: **енергія, в термодинамічних системах, не зникає і не виникає, вона тільки переходить з однієї форми в іншу в строго еквівалентних співвідношеннях.**

Зміну ентальпії під час перебігу різних процесів визначають так само, як і зміну внутрішньої енергії, тільки визначення проводять при сталому тиску. Так, під час нагрівання речовини зміну її ентальпії визначають за теплоємністю цієї речовини при сталому тиску:

$$-\Delta H = Q_p = nC_p\Delta T, \quad (2.4)$$

де  $Q_p$  – теплота, яку поглинула система при сталому тиску;  $n$  – кількість молів речовини;  $C_p$  – мольна теплоємність речовини при сталому тиску – кількість теплоти, які необхідно витратити для нагрівання 1 моля речовини на 1 градус;  $\Delta T$  – зміна температури.

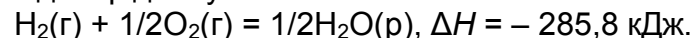
Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки слід робити відносно одного моля сполуки за стандартних умов (при температурі 25°C (298,15 K) і тиску 101,3 кПа (1 атм)). Теплові ефекти, визначені за таких умов, називають **стандартними**. Рівняння, в яких вказано тепловий ефект, називають термохімічними.

Хімічні процеси відбуваються з виділенням або поглинанням теплоти. Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називають **екзотермічними** ( $-\Delta H$ ), а реакції, під час перебігу яких теплота поглинається – **ендотермічними** ( $+\Delta H$ ).

Кількість теплоти, яка виділяється або поглинається під час утворення одного моля хімічної сполуки з простих речовин, називається **теплотою (ентальпією) утворення** даної сполуки.

Стандартна ентальпія утворення речовини ( $\Delta H_o$ ) – це зміна ентальпії у процесі утворення даної речовини, яка перебуває в стандартному стані, з термодинамічно стабільних форм простих речовин, що також перебувають у стандартних станах.

Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов (графіт, ромбічна сірка, тощо) приймають рівними нулю. В термохімічних рівняннях позначають стан речовини: (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний. Термохімічне рівняння утворення води в рідкому стані можна записати так:



Оскільки більшість хімічних реакцій проводять при сталому тиску, основну увагу ми приділяємо ізобарним процесам.

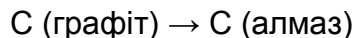
В основі термохімічних розрахунків лежить закон, відкритий Г.І. Гессом у 1840 р.: **тепловий ефект хімічної реакції залежить тільки від початкового і кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу.**

Із закону Гесса можна вивести декілька наслідків, які мають практичне значення для термохімічних розрахунків.

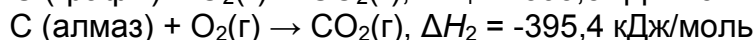
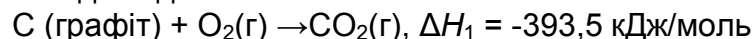
**Перший наслідок.** Тепловий ефект розкладу хімічної сполуки на прості дорівнює і протилежний за знаком тепловому ефекту утворення даної сполуки з цих же простих речовин (закон Лавуаз'є-Лапласа).

**Другий наслідок.** Якщо дві реакції проходять з різних початкових станів до однакового кінцевого стану, то різниця між їх тепловими ефектами буде дорівнювати тепловому ефекту переходу з одного початкового стану в інший.

Цей наслідок дозволяє розрахувати теплові ефекти процесів у тих випадках, коли безпосередньо їх виміряти неможливо. Розглянемо класичний приклад визначення теплового ефекту перетворення графіту в алмаз:

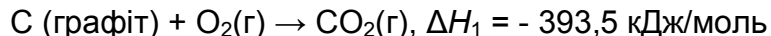


При горінні графіту і алмазу утворюється карбон (IV) оксид і виділяється відповідно теплота:

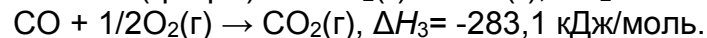
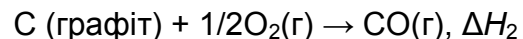


**Третій наслідок.** Якщо дві реакції проходять із однакових початкових станів до різних кінцевих станів, то різниця між їх тепловими ефектами буде дорівнювати тепловому ефекту переходу з одного кінцевого стану в інший (рис. 1).

Так, добування карбон (IV) оксиду можна здійснити двома різними способами: при безпосередній взаємодії простих речовин за рівнянням:



або через проміжну стадію утворення СО і подальшого його згорання за рівнянням:



За наслідком з закону Гесса маємо:  $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ .

В даному випадку експериментально можна визначити теплові ефекти  $\Delta H_1$  та  $\Delta H_3$ , а тепловий ефект  $\Delta H_2$  виміряти неможливо, оскільки згорання графіту до СО здійснити дуже важко. Але величину  $\Delta H_2$  можна розрахувати:

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3 = -393,5 - (-283,1) = -110,4 \text{ кДж/моль.}$$

**Четвертий наслідок.** Тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення вихідних речовин.

При алгебраїчному додаванні враховуються стехіометричні коефіцієнти хімічної реакції.

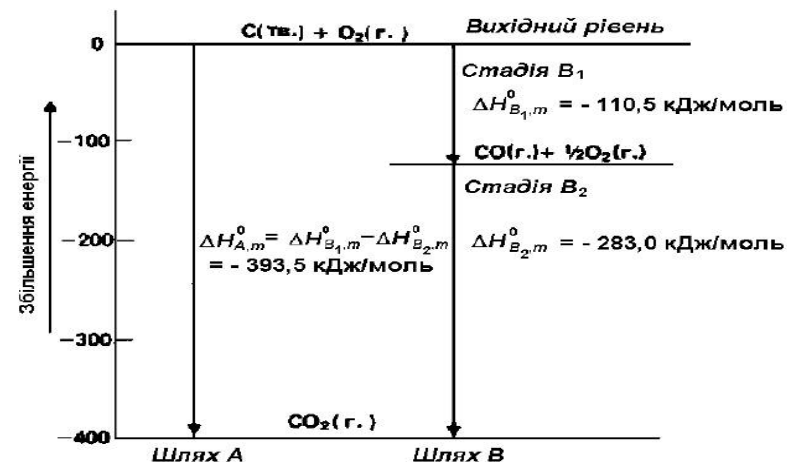


Рис. 1. Ентальпійна діаграма утворення  $\text{CO}_2$

При розрахунку теплових ефектів (особливо для органічних сполук) можна користуватися також теплотами згорання. В цьому випадку наслідок буде трохи іншим: тепловий ефект хімічної реакції дорівнює різниці між сумою теплот згорання вихідних речовин і сумою теплот згорання продуктів реакції.

Процес розчинення речовини відбувається з виділенням або поглинанням теплоти. У процесі розчинення частинки речовини утворюють з молекулами розчинника відносно нестійкі сполуки, які часто мають змінний склад і називаються сольватами (гідратами, якщо розчинником є вода). Зміна ентальпії при розчиненні 1 моля речовини називається ентальпією розчинення цієї речовини у даному розчиннику. Тепловий ефект розчинення залежить від двох величин: енергії кристалічної ґратки речовини та енергії взаємодії розчиненої речовини з молекулами розчинника (*ентальпії сольватації чи гідратації*). Процес розчинення супроводжується спочатку руйнуванням ґратки речовини (витрачається енергія, яка дорівнює за величиною енергії кристалічної ґратки речовини, але протилежна за знаком) і гідратацією. Якщо позначити енергію кристалічної ґратки  $E$ , а ентальпію гідратації  $\Delta H_r$ , то ентальпія

розчинення  $\Delta H_{\text{розч}}$  дорівнюватиме алгебраїчній сумі цих протилежних енергетичних ефектів:

$$\Delta H_{\text{розч}} = -E + \Delta H_f. \quad (2.5)$$

Отже, якщо розчинити кристалічну безводну сіль, то у цьому разі будуть проходити два процеси: 1) гідратація; 2) руйнування кристалічної ґратки. При розчиненні солі, іони та іонні групи якої вже гідратовані, в системі буде проходити лише руйнування кристалічної ґратки.

Тобто, якщо ентальпія сольватації перевищує енергію кристалічної ґратки  $\Delta H_f > E$ , то розчинення речовини відбувається з виділенням теплоти (екзоефект). При  $E > \Delta H_f$  розчинення супроводжується поглинанням теплоти (ендоефект).

### Дослід 1. Визначення сталої калориметра по теплоті розчинення калій нітрату

**Мета роботи:** визначити теплоти розчинення, гідратації, нейтралізації, дисоціації, окиснення.

**Перелік обладнання та реактивів:** кристалічні солі  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 0,1Н розчини  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0,1Н розчини  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 1Н розчини кислот  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , 1Н розчини основ  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , 30% розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 0,5Н розчин  $\text{KMnO}_4$ , щавлева кислота, скляна паличка, дистильована вода, секундомір, термометр, мірні циліндри, піпетки, калориметр, термометр, технохімічні ваги, пробірки (3 шт.), секундомір, порцелянова ступка.

Тепловий ефект, який супроводжує розчинення твердої чи газоподібної речовини в рідині, віднесений до 1 моль розчиненої речовини, називається **молярною теплотою розчинення**.

Тепловий ефект, віднесений до 1 г розчиненої речовини, називається **питомою теплотою розчинення**.

Розрізняють **інтегральну теплоту розчинення** – тепловий ефект, що супроводжує процес розчинення 1 моль або 1 г речовини в даній кількості розчинника, і **диференційну теплоту розчинення** – тепловий ефект, що супроводжує процес розчинення 1 моль речовини в безмежній кількості розчину.

Для визначення теплових ефектів хімічних реакцій, теплот розчинення солей, теплот утворення кристалогідратів, для визначення теплоємності  $C$ , калорійності харчових продуктів тощо, в

лабораторному практикумі використовують спеціальні прилади – калориметри. *Калориметр* – це теплоізована ємність, яку використовують для визначення кількості енергії, що вивільняється або поглинається в результаті хімічної реакції або фізичних перетворень. Безпосередньо за допомогою калориметру вимірюють зміну температури  $\Delta t$ , яка супроводжує наведені вище процеси (рис. 2).

Калориметричне визначення проводять так, щоб вся хімічна енергія виділялася у вигляді теплоти або частково витрачалася на здійснення зовнішньої роботи розширення газу. Хімічний процес проводять у склянці Дьюара (скляний циліндр має покриті зовні шаром срібла подвійні стінки, із простору між якими видалене повітря). Для рівномірного теплообміну з навколишнім середовищем склянку опускають в середину великого термостату, заповненого гарячою водою. Іноді калориметр може заповнюватися льодом.

Стала калориметра показує кількість тепла, яку необхідно підвести до частини калориметра, яка приймає участь у теплообмінному процесі, щоб підняти його температуру на  $1^\circ \text{C}$ .

Зміну температури визначають з допомогою термометра з ціною поділки  $0,1^\circ \text{C}$  через лупу. Так як не увесь стовпчик ртуті знаходиться при температурі, яка фіксується в калориметрі, необхідно зробити поправку на «виступаючий стовпчик». Щоб зменшити теплообмін, проводять реакцію якомога швидше і температуру калориметра на початку експерименту підтримують, по можливості, рівною температурі повітря в лабораторії. Склянку накривають мідною кришкою з 5 отворами: два отвори для термометра 3 і мішалки 4, третій – для пробірки з наважкою речовини.

*Хід роботи:*

1. Ввімкнути вентилятор і термостат, встановлений на задану температуру ( $24-26^\circ \text{C}$ ).
2. Відібрати в калориметричну склянку 150 мл води, доведену до температури на  $2^\circ \text{C}$  нижчу температури термостату (рідина в калориметрі при інтенсивному перемішуванні охолоджується за рахунок випаровування).

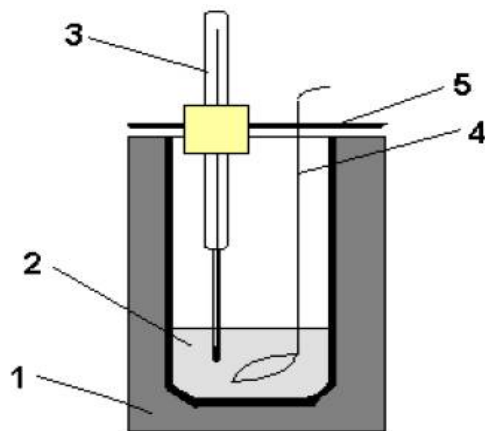


Рис.2. Калориметр: 1- ізоермічна полімерна оболонка, в яку щільно вставлений стакан 2; 3-термометр; 4-мішалка; 5-кришка

3. Зважити на технічних вагах 2 г калій нітрату, перенести його в зважену ампулу і зважування повторити.

4. Вставити пробірку в спеціальний отвір в кришці термостата, розташувати калориметр на рухому підставку і підняти так, щоб кулька ампули була покрита водою і лопаті мішалки знаходилися нижче ампули. В другий отвір кришки опустити термометр Бекмана так, щоб ртутний резервуар термометра був закритий водою, але знаходився вище лопатей мішалки. Опустити мішалку, поступово збільшуючи швидкість її обертів, але не допускаючи розбризкування води.

5. Перевірити швидкість зміни температури води в калориметрі. Вона не повинна перевищувати 0,02 град./хв..

6. Записують покази термометра через 30 сек. Після зняття 10 показів, ампулу розбивають.

В процесі розчинення калій хлориду температура води в калориметрі падає, потім починає рівномірно підвищуватися, наближаючись до температури навколишнього середовища. Знімають 10 показів температури при її підвищенні. Наносять на графік отримані дані і визначають залежність зміни температури з часом. Розраховують константу за формулою:

$$Q = [(g+G)c + K] \Delta t M / g,$$

де Q - молекулярна інтегральна теплота розчинення калій нітрату (8520), кал/моль;

G - наважка води (150), г;

g- наважка калій нітрату (2), г;

c- теплоємність розчину (0,98), кал/г× град.;

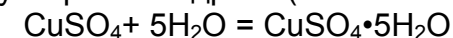
M- молекулярна маса калій нітрату (101), г/моль;

$\Delta t$  - дійсна зміна температури, знайдена графічно, ° С.

## Дослід 2. Визначення теплоти розчинення і гідратації солі

**Теплота розчинення** – це кількість тепла, яке поглинається чи виділяється при розчиненні 1 моль речовини в великій кількості розчинника. Речовини, з великою спорідненістю до води легко утворюють гідрати, мають позитивні теплоти розчинення. Речовини, які не утворюють гідрати, мають негативні теплоти розчинення в воді.

При розчиненні твердої речовини руйнуються кристалічні ґратки, що вимагає витрат енергії (теплота плавлення). Речовина реагує з розчинником, утворюючи гідрати (теплота виділяється).



Тому теплота розчинення є алгебраїчною сумою теплоти плавлення розчиненої речовини і теплоти хімічної взаємодії її з розчинником. Якщо теплота хімічної взаємодії велика, то замість охолодження спостерігається нагрівання розчину (при розчиненні мідного купоросу).

*Хід роботи:*

1. Аналогічно до попереднього дослідів зважують близько 5-7 г подрібненого мідного купоросу та вміщують його в пробірку, дані зважування заносять до таблиці 1.

2. Проводять вимірювання у відповідності до попереднього дослідів. Результати заносять в таблицю 2; будують графік, за яким визначають зміну температури при розчиненні солі ( $\Delta t_2$ )

3. Визначають теплоту розчинення ( $Q_1$ ) солі за формулою:

$$Q_1 = KM \Delta t_2 / m$$

де m - маса речовини  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , г;

M – молярна маса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , г/моль.

4. Беруть наважку безводного сульфату міді масою 4-5 г і

проводять дослід аналогічно до попереднього. Дані заносять в таблицю 2. Будують відповідний графік і знаходять зміну температури при розчиненні безводної солі ( $\Delta t_3$ ) (для прикладу рис.3).

5. Визначають теплоту розчинення ( $Q_2$ ) солі за формулою:

$$Q_2 = KM\Delta t_3/m$$

де  $m$  - маса речовини  $\text{CuSO}_4$ , г;

$M$  – молярна маса  $\text{CuSO}_4$ , г/моль.

6. Визначають теплоту утворення кристалогідрату ( $Q_3$ ) з безводної солі:

$$Q_3 = Q_2 - Q_1$$

7. Розраховують відносну похибку експерименту, якщо інтегральна теплота розчинення безводної солі  $+39,04 \text{ кДж/моль}$ , а кристалогідрату  $-11,72 \text{ кДж/моль}$ .

### **Результати роботи:**

#### **Дослід 1. Визначення сталої калориметра**

Таблиця 1.1- Розрахунок маси наважки солі  $\text{KNO}_3$ :

Пробірка з сіллю, г	
Порожня пробірка, г	
Сіль, г	

Таблиця 1.2 -Температурні показники для розчину солі  $\text{KNO}_3$ :

Температура										
до розчинення										
після розчинення										

#### **Дослід 2. Визначення теплоти розчинення кристалогідрату ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )**

Таблиця 2.1 Розрахунок маси наважки солі  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Пробірка з сіллю, г	
Порожня пробірка, г	
Сіль, г	

Таблиця 2.2 Температурні показники для розчину солі  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

Температура										
до розчинення										
після розчинення										

#### **Визначення теплоти розчинення безводної солі ( $\text{CuSO}_4$ )**

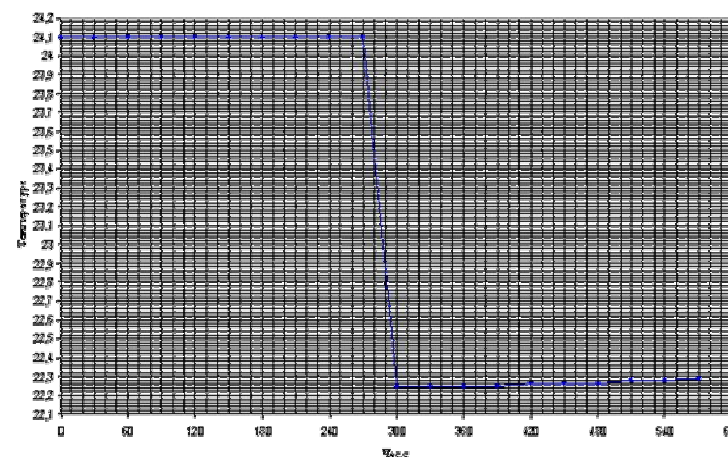
Таблиця 3.1 Розрахунок маси наважки солі  $\text{CuSO}_4$ :

Пробірка з сіллю, г	
Пуста пробірка, г	
Сіль, г	

Таблиця 3.2 Температурні показники для розчину солі  $\text{CuSO}_4$ :

Температура										
до розчинення										
після розчинення										

Зміна температури розчину при розчиненні кристалогідрату



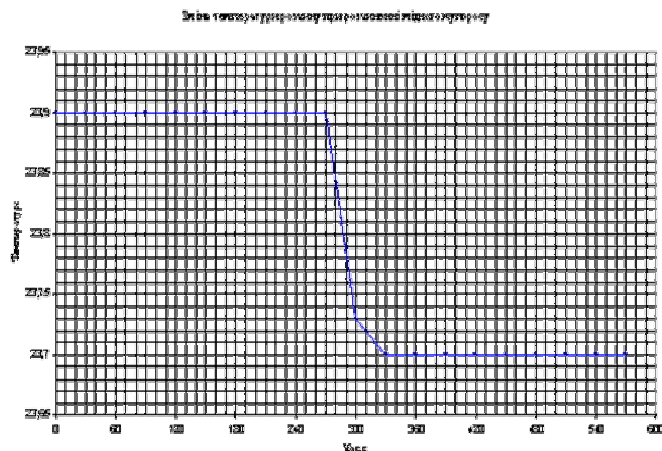


Рис. 3. Зміна температури при розчиненні солі

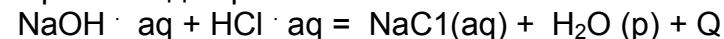
### Дослід 3. Визначення теплоти реакції нейтралізації

У разі розчинення полярних сполук відбуваються гідратація полярних молекул та дисоціація їх у розчині на вільні гідратовані іони. Так поведуться молекули HCl, що дисоціюють у водних розчинах на вільні гідратовані іони  $H^+$  і  $Cl^-$ .

При розчиненні неорганічних кислот у воді спостерігається виділення теплоти. У цьому випадку позитивний ефект гідратації значно вищий за негативний тепловий ефект руйнації асоціатів молекул. При розчиненні рідини у рідині помітніше, ніж при розчиненні твердих речовин у рідині, відбувається збільшення або зменшення сумарного об'єму. Збільшення сумарного об'єму звичайно залежить від руйнації асоціатів молекул. Зменшення сумарного об'єму (стиснення, концентрація) найчастіше спричиняється утворенням сполук між рідинами, що змішуються. Зміна об'єму розчину, якщо вона викликана його самоохолодженням або саморозігріванням, має тимчасовий характер, тому її слід враховувати під час готування розчинів заданого об'єму.

У зважену калориметричну склянку помістити 30 мл 1 М розчину NaOH і виміряти його температуру ( $t_k$ ). В окрему склянку відміряти 30 мл 1 М розчину HCl і виміряти температуру ( $t_n$ ). Потім через лійку влити розчин кислоти в калориметр. Виміряти найвищу

температуру, яку покаже термометр після зливання розчинів. Визначення провести два рази.



Результати дослідів занести в таблицю:

Маса калориметричної склянки, г, ( $m_1$ )	Температура розчину, °C		Початкова температура, °C $t_1 = (t_n + t_k)/2$	Температура після нейтралізації, °C ( $t_2$ )	Загальна маса розчину, г $m_2 = 2 V \rho$
	лугу $t_n$	кислоти $t_k$			

За результатами дослідів розрахувати теплоту нейтралізації, користуючись формулою:

$$Q = \Delta t C / V M ;$$

де M - молярна концентрація розчину (1 М);

$$\Delta t = t_2 - t_1 = 3,2 - 1,4 = 1,8^\circ C;$$

C – теплоємність.

Питому теплоємність скла ( $C_1$ ) прийняти рівною 0,753 Дж/г-град, розчину ( $C_2$ ) - 4,184 Дж/г-град, густину розчину - 1 г/мл:

$$C = C_1 m_1 + C_2 m_2 = 1976,67 \times 0,53 + 60 \times 4,184 = 1298,67 \text{ Дж/град.}$$

$$Q = 1,8 \times 1298,67 / (60 \cdot 10^{-3}) \times 1 = 38,96 \text{ кДж/моль}$$

Порівняти одержану величину Q з теоретичним значенням теплоти нейтралізації: ( $Q_{\text{нейтр.}} = 57,3 \text{ кДж/моль}$ ), знайти відносну похибку:  $P = (57,3 - 38,96) / 57,3 = 32,0 \%$

### Дослід 4. Визначення теплоти реакції нейтралізації слабкої кислоти сильною основою і теплоти дисоціації слабкої кислоти

Визначення теплоти нейтралізації слабкої кислоти сильною основою, а також теплоти нейтралізації слабкої основи сильною кислотою базується на законі Гесса. При додаванні розчину лугу в розчин слабкої кислоти або розчину сильної кислоти в розчин слабкої основи протікають, крім реакції нейтралізації, ще три процеси, що супроводжуються тепловими ефектами. Два з цих ефектів розглянуто вище, а третій обумовлений тепловим ефектом процесу дисоціації слабкої основи або слабкої кислоти. Тепловий ефект розчинення можна звести до мінімуму, якщо, наприклад, до

значного об'єму кислоти додавати відносно малий об'єм лугу. При додаванні до слабкої кислоти розчин лугу протікають наступні процеси:

1.  $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$  ( $\Delta H_{\text{дисоц.}}$ )
2.  $\text{H}^+ + \text{Na}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+$  ( $\Delta H_{\text{нейтр.}}$ )

Загальний тепловий ефект  $\Delta H$  нейтралізації оцтової кислоти розчином лугу, який є сумою двох теплових ефектів ( $\Delta H = \Delta H_{\text{дисоц}} + \Delta H_{\text{нейтр}}$ ) знаходять за формулою:  $\Delta H = K\Delta t$ .

#### *Хід роботи.*

У сухий внутрішній стакан калориметра налити 100 мл 0,1Н  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і протягом 3...5 хв. через кожні 20...40 с вимірювати температуру розчину. Якщо температура розчину не змінюється, записати значення температури ( $t_1$ ). Додати до кислоти 10 мл 1Н розчину однієї з основ ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ). При цьому необхідно інтенсивно перемішувати розчин мішалкою і слідкувати за температурою. Відмітити і записати найвищу температуру ( $t_2$ ). Знаючи водяне число калориметра розрахувати тепловий ефект реакції нейтралізації. Розрахувати кількість молей води, що утворилися внаслідок реакції і перерахувати тепловий ефект нейтралізації на 1 моль води. Знайти відносну похибку досліду в %, враховуючи, що  $\Delta H_{\text{нейт}}$  сильної кислоти сильною основою є величина стала ( $-56,9$  кДж/моль).

#### **Дослід 5. Визначення теплоти реакції окиснення щавлевої кислоти перманганатом калію в кислому середовищі**

Реакція нейтралізації протікає за такою схемою:  
 $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 0,4 \text{KMnO}_4 + 0,6 \text{H}_2\text{SO}_4 = 0,2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 0,4 \text{MnSO}_4 + 2 \text{CO}_2 + 3,6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta H$ .

Оскільки ентальпія розчинення речовин залежить від концентрації, то тепловий ефект реакції що протікає у калориметрі також залежить від концентрації реагентів. Тому, необхідно провести два калориметричних досліди. Один, коли щавлева кислота для реакції взята в надлишку; другий – коли щавлева кислота в нестачі. В обох дослідах слід брати однакову кількість перманганату калію.

#### *Хід роботи.*

У сухий внутрішній стакан калориметра налити з бюретки 68 мл дистильованої води, 50 мл 30%-го розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 32 мл 0,5Н  $\text{KMnO}_4$ , і протягом 3...5 хв. через кожні 20...40 с вимірювати температуру розчину. Якщо температура розчину не змінюється, записати значення температури ( $t_1$ ). Додати до цього розчину 1,2 г щавлевої кислоти ( $g_1$ ) і інтенсивно перемішувати розчин мішалкою, слідкуючи за температурою. Відмітити і записати найвищу температуру ( $t_2$ ). Вилити вміст калориметричного стакана, вимити і висушити його. Знову налити з бюретки 68 мл дистильованої води, 50 мл 30%-го розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 32 мл 0,5Н  $\text{KMnO}_4$ , і протягом 3...5 хв. через кожні 20...40 с вимірювати температуру розчину. Якщо температура розчину не змінюється, записати значення температури ( $t_1$ ). Додати до цього розчину 0,8 г щавлевої кислоти ( $g_2$ ) і інтенсивно перемішувати розчин мішалкою, слідкуючи за температурою. Відмітити і записати найвищу температуру ( $t_2$ ).

Знаючи водяне число калориметра розрахувати тепловий ефект реакції окиснення щавлевої кислоти для обох дослідів за рівнянням:

$$\Delta H_{\text{реак}} = (K\Delta tM)/g - (\Delta H_{\text{роз}}\Delta g)/g,$$

де  $M$  – молекулярна маса  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

$g$  – наважка  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , г;

$\Delta g$  – надлишок  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в першому досліді дорівнює 0,4 г;  $\Delta g = 1,2 - 0,8$ ; в другому – нулю  $\Delta g = 0,8 - 0,8$ );

$\Delta H_{\text{розчин}} = -35388,3$  Дж/моль.

Зробити висновок щодо повноти протікання реакції окиснення, зіставити теплові ефекти обох дослідів.

#### **Дослід 6. Визначення теплот згорання органічних речовин**

Теплоту згорання речовин визначають шляхом спалювання наважки (рідкої або твердої) в надлишку кисню у спеціальному приладі – калориметричній бомбі. Схема установки для визначення теплот згорання органічних (біологічних) речовин представлена на рис. 4,а. Установка складається з ізотермічної оболонки 1, термометра 9, латунного стакану 2 (об'ємом 2,5 л), який розташований на термоізоляторах 3. Вода перемішується мішалкою



6, яка обертається за рахунок електродвигуна 5 через термоізоляційну муфту 7. Всередині стакану 4 розміщена калориметрична бомба 8. Тепло, яке виділяється в бомбі при згоранні речовини, передається воді в стакані 4. Вимірювання температури води фіксується по термометру Бекмана 9. Термометр Бекмана і електродвигун 5 закріплені на кришці ізотермічної оболонки 13.

Схема калориметричної бомби, в якій проводиться спалювання речовин, представлена на рис. 4,б. Бомба складається з товстостінного сталюого стакану 1 ємністю 150 см<sup>3</sup>.

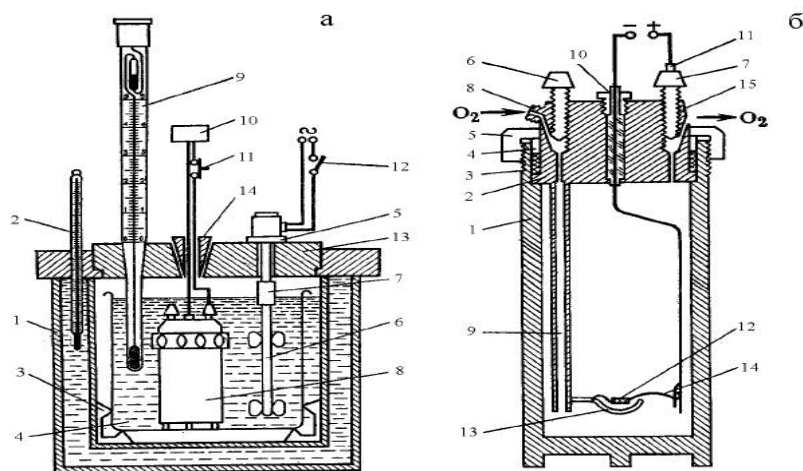


Рис.4. Схеми калориметра для визначення теплот згорання (а) та калориметричної бомби (б)

#### Хід роботи.

В суху калориметричну бомбу наливають піпеткою 10 мл дистильованої води (для насичення внутрішнього простору бомби водяними парами і для розчинення в ній оксидів азоту, які утворюються під час згорання). Наважку речовини (хліб, сало, масло, тощо), що спалюється (0,3...1,2 г) закріплюють на струмовідводі 14. Бомбу збирають, закріплюють нижні частину у спеціальну оправу і герметично загвинчують гайку 5. Перекривають голчаті вентилі 6 і 7. Штуцер 8 приєднують до лінії кисню. Кисень в бомбу подають з балону через редуктор і манометр. Тиск на

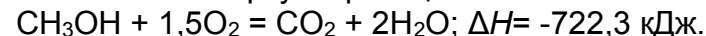
манометрі повинен бути відрегульований на  $(20...25) \cdot 10^5$  Па. Бомбу продувають киснем. Для цього відкривають вентиль 7, а потім обережно, до слабкого шипіння кисню зі штуцера 15, відкривають вентиль 6. Перекривають доступ кисню з балону і від'єднують лінію кисню від штуцера 8. Бомба готова до роботи.

В стакан 4 калориметра (рис. 4,а) мірним циліндром наливають 2 л дистильованої води. Термометр Бекмана «встановлюють» в нижній часті шкали, тому, що згорання є екзотермічним процесом. До бомби приєднують струмовідвід і збирають калориметр згідно до схеми на рис. 4,а. Тумблером 12 пускають в хід мішалку. Через 10...15 хв., після того як пройде вирівнювання температури у всіх частинах калориметру, по термометру Бекмана проводять 10 вимірів температури «підготовчий період». Потім натисненням кнопки 11 запалюють речовину. «Головний період» продовжується 6...7 хв. Проводять 10 вимірів температури «заключного періоду» і припиняють дослід. Результати вимірювання заносять до таблиці і будують графік залежності зміни температури від часу, з якого знаходять  $\Delta t$ . Розраховують питому теплоту згорання речовини за рівнянням :

$$Q_{\text{пит}} = (Kt - Bb - Dd)/m.$$

#### Приклади

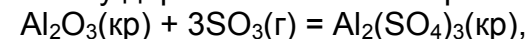
**Приклад 1.** Визначить кількість тепла, яку можна отримати при горінні 1 кг метилового спирту за реакцією:



**Рішення:** Позначимо кількість тепла, яку треба розрахувати, через «х». Знаючи, що кількість тепла пропорційна кількості речовини, що бере участь у реакції маємо пропорцію:

$$x / 722,3 = 1000 / M(\text{CH}_3\text{OH}). \text{ Звідки: } x = -22571,9 \text{ кДж}.$$

**Приклад 2.** Чому дорівнює тепловий ефект хімічної реакції:



якщо ентальпії утворення відповідно дорівнюють для  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  – (–3434),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – (–1675),  $\text{SO}_3$  – (–395,2) кДж/моль.

**Рішення:** Згідно з одним із наслідків закону Гесса, тепловий ефект хімічної реакції визначається за таким рівнянням:

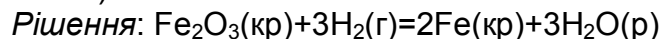
$$\Delta H = \Delta H(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{кр})) - \Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кр})) - 3 \Delta H(\text{SO}_3(\text{г})).$$

Обчислюємо тепловий ефект цієї хімічної реакції:



$$\Delta H = -3434 - (-1675 + 3(-395,2)) = -573,4 \text{ кДж.}$$

**Приклад 3.** Чи можливе за нормальних умов відновлення заліза з його оксиду за допомогою водню, якщо  $\Delta H$  хімічної реакції дорівнює -35,4 кДж/моль, а  $\Delta S$  хімічної реакції дорівнює -213,8 Дж/(К·моль).



Для розв'язку цієї задачі необхідно знайти  $\Delta G$  хімічної реакції, за формулою:  $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ .  $\Delta G = -35,4 - (298 \times 213,8 \cdot 10^{-3}) = -35,4 + 63,74 = 28,34 \text{ кДж/моль}$ . Додатне значення  $\Delta G$  свідчить про неможливість перебігу цієї реакції за н.у.

**Приклад 4.** 50 мл соляної кислоти 2,0 М концентрації налили в стакан. Потім до кислоти додали такий же об'єм, з такою ж концентрацією гідроксиду натрію. В результаті реакції спостерігається збільшення температури на 14,2°C. Знайти молярну ентальпію реакції нейтралізації, якщо питома теплоємність води дорівнює  $4,184 \times 10^{-3} \text{ кДжг}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

*Рішення:* Молярна зміна ентальпії в реакції становить :

$$\Delta H = Q_p / n ,$$

де  $Q_p$  – теплота, що виділяється при експерименті;  $n$  – число молів води, що утворилась внаслідок реакції:



Знак мінус в правій частині рівняння свідчить, що енергія системи зменшується. Визначення молярної ентальпії реакції нейтралізації відбувається в такий послідовності:

1. Знаходження  $Q$ . Оскільки реакція протікає при постійному тиску (калориметричний стакан відкритий), то  $Q = Q_p$ . Питома теплоємність реакційної суміші приблизно співпадає з теплоємністю води. Із умови задачі відомо, що  $m = 50 \text{ г (HCl)} + 50 \text{ г (NaOH)} = 100 \text{ г}$ . Підставляємо значення в рівняння :

$$Q = m C_m \Delta T = 100 \times 4,184 \cdot 10^{-3} \times 14,2 = 5,68 \text{ кДж.}$$

2. Заходимо число молів  $n$  води. Із рівняння реакції маємо, що один моль  $\text{H}_2\text{O}$  одержали з одного моля  $\text{HCl}$ , тобто число молів  $\text{H}_2\text{O}(\text{роз})$ , що утворилась внаслідок реакції чисельно відповідає кількості молів  $\text{HCl}$ , що прореагувала в реакції. Кількість молів  $\text{HCl}$ , що вступило в реакцію, знаходимо таким чином:

$$n(\text{HCl}) = \text{об'єм} \times \text{концентрація} = 50 \times 10^{-3} \times 2,0 = 0,1 \text{ моль.}$$

3. Знаходимо  $\Delta H$ .

$$\Delta H = - Q_p / n = - 5,68 / 0,1 = - 56,8 \text{ кДж/моль.}$$

**Приклад 5.** 15 г аргону знаходиться під тиском 1,5 атм при температурі 15°C. Визначити кількість теплоти, роботу і зміну внутрішньої енергії газу, при ізобарному нагріванні до 45°C. *Рішення.* Знаходимо число молів аргону:  $n = m/M = 15 / 40 = 0,375$  моль. Оскільки процес нагрівання газу – ізобарний, то кількість тепла, що витрачається на нагрівання аргону дорівнює:  $Q = n C_p (T_2 - T_1)$ .

Оскільки аргон є одноатомним ідеальним газом, то ізобарна теплоємність дорівнює:  $C_p = C_v + R$ . Ізохорна теплоємність одноатомного ідеального газу дорівнює:  $C_v = 3/2 R$ . Отже,  $C_p = 3/2 R + R = 1,5 \times 8,314 + 8,314 = 20,785 \text{ Дж/моль} \times \text{K}$ . Кількість тепла дорівнює:  $Q = 20,785 \times 0,375 \times (318 - 288) = 233,83 \text{ Дж}$ . Робота, що здійснюється системою:  $A = P(V_2 - V_1)$ . Оскільки початковий і кінцевий об'єм аргону невідомий, то скористаємося для розв'язку рівнянням Менделєєва – Клапейрона:  $P\Delta V = nR\Delta T$  ( $P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$ ). Отримуємо  $A = nR(T_2 - T_1) = 0,375 \times 8,314 \times (318 - 288) = 93,53 \text{ Дж}$ . Зміна внутрішньої енергії системи:  $\Delta U = Q + A$ .  $\Delta U = 233,83 + 93,53 = 327,36 \text{ Дж}$ .

**Приклад 6.** 100 л азоту під тиском 5 бар ізобарно охолоджуються до 50 л. Визначити кількість тепла, роботу і зміну внутрішньої енергії газу.

*Рішення.* Оскільки процес ізобарний, то кількість тепла, що пішла на охолодження дорівнює:  $Q = n C_p (T_2 - T_1)$ . Оскільки азот двоатомний ідеальний газ, то ізохорна теплоємність дорівнює:  $C_v = 5/2 R = 2,5 \times 8,314 = 20,785 \text{ Дж/(моль} \times \text{K)}$ . Ізобарна теплоємність:  $C_p = C_v + R = 20,785 + 8,314 = 29,1 \text{ кДж/моль} \times \text{K}$ . Початкова і кінцева температури азоту можна визначити з рівняння стану ідеального газу:  $PV_1 = nRT_1$ ,  $T_1 = PV_1/nR$ ;  $T_2 = PV_2/nR$ . Отримуємо:  $Q = n C_p (PV_2/nR - PV_1/nR) = n C_p P / nR (V_2 - V_1) = C_p P / R (V_2 - V_1)$ . Тиск переводимо в кілопаскалі: 1 бар =  $10^5 \text{ Па} = 10^2 \text{ кПа}$ . Кількість тепла дорівнює:  $Q = 29,1 \times 5 \times 10^2 / 8,314 (50 - 100) = - 87503 \text{ Дж} = - 87,5 \text{ кДж}$ . Знак "-" показує, що теплота поглинається. Кількість роботи дорівнює:  $A = P(V_2 - V_1) = 5 \times 10^2 (50 - 100) = - 25000 \text{ Дж} = - 25 \text{ кДж}$ . Знак "-" показує, що робота системи проводиться проти стиснення газу.  $\Delta U = Q + A = - 87,5 - 25 = - 112,5 \text{ Дж}$ . Знак "-" показує, що внутрішня енергія газу зменшилася.

### Питання для самоперевірки і задачі

1. Сформулюйте предмет, мету та завдання хімічної термодинаміки.
2. Сформулюйте перший і другий закони термодинаміки, розкрийте їх значення.
3. Які величини називаються параметрами стану і які функціями стану?
4. Що таке ентальпія?
5. Сформулюйте закон Г.І. Гесса. Яке його значення?
6. Чи залежить тепловий ефект реакції нейтралізації кислоти лугом від сили кислоти?
7. Що таке енергія Гельмгольца і енергія Гіббса? Як змінюються ці величини при довільно протікаючому хімічному процесі?
8. До яких термодинамічних систем належать живі організми? Чи можна застосувати закони термодинаміки до біологічних процесів?
9. Що таке теплота утворення, нейтралізації, розчинення, розведення?
10. Як розрахувати тепловий ефект реакції по теплотах утворення і теплотах згорання речовин?
11. Як використовувати закон Гесса для визначення  $\Delta H$  реакції, яку неможливо отримати експериментально? Наведіть приклади.
12. Розрахуйте  $\Delta H$  утворення 100 г етилацетату з  $C_2H_5OH$  і  $CH_3COOH$ , якщо  $\Delta H_{згор} C_2H_5OH$  і  $CH_3COOH$  і ефіру становлять: – 1374; –871,6; та –2256 кДж/моль, відповідно.
13. Обчисліть теплоту реакції спалювання бензолу, якщо  $\Delta H_0$ [бензолу(пара)], оксиду вуглецю (IV) і пари води відповідно дорівнюють 83, –394 і –242 кДж/моль. Відповідь: 3173 кДж/моль.
14. Обчисліть тепловий ефект реакції  $2CO + 4H_2 = C_2H_5OH + H_2O$ , якщо теплоти згорання  $CO$ ,  $H_2$  і  $C_2H_5OH$  відповідно дорівнюють 283, 242 і 1410 кДж/моль. Відповідь: 124 кДж/моль.
15. Починаючи з якої температури можливе самочинне проходження процесу розкладання метану на прості речовини, якщо для хімічної реакції  $CH_4 = C + 2H_2$ :  $\Delta H = 74,78$  кДж/моль,  $\Delta S = 80$  Дж/моль. Відповідь: 934,8 К
16. Обчислити зміну ентропії реакції окиснення аміаку за реакцією:  $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ . Відповідь: 0,13 кДж/К

17. Обчислити теплоту утворення діоксиду сірки, якщо при згоранні сірки утворюється 16 г  $SO_2$  та виділяється 73,48 кДж тепла. Відповідь: – 293,3 кДж/моль
18. Чи можлива реакція горіння оксиду азоту за реакцією  $NO(g) + 1/2O_2(g) = NO_2(g)$
19. Чому дорівнює тепловий ефект реакції  $CaO + SO_2 = CaSO_3$ , якщо  $(CaO) = -1206,87$  кДж/моль,  $\Delta H(SO_2) = -296,9$  кДж/моль,  $\Delta H(CaSO_3) = -635,6$  кДж/моль. Відповідь: – 274,37 кДж/моль.
20. 64 г кисню знаходиться при н.у. Знайти роботу розширення, кількість тепла і зміну внутрішньої енергії при ізохорному нагріванні до тиску 2 атм.

### Лабораторні роботи № 3 і №4

#### Електрохімія

#### Теоретична частина

#### Електропровідність розчинів

Розрізняють дві групи провідників електричного струму: провідники першого роду, електрична провідність яких обумовлена електронами, і провідники другого роду, що мають іонну провідність. Головну роль в електрохімії відіграють провідники другого роду – розчини і розплави електролітів. В розчинах електролітів сольватовані іони знаходяться в безладному русі. При накладанні електричного поля виникає впорядкований рух іонів до протилежно заряджених електродів. Швидкість руху іонів збільшується під дією електричної напруги, однак одночасно збільшується електричний опір середовища. Тому через деякий час швидкість руху іонів стабілізується. Швидкість руху іона в електричному полі визначається добутком заряду іона на градієнт потенціалу поля, і фактором **R**, що характеризує опір середовища і залежить від температури, природи іона і розчинника:

$$u = \frac{\Delta U e z}{R I},$$

де  $u$  – швидкість руху іона;

$e$  – елементарний електричний заряд;

$z$  – заряд іона;

$\Delta U$  – різниця потенціалів між електродами;

$l$  – відстань між електродами;

$R$  – електричний опір.

**Абсолютна швидкість руху** іона – це відстань у метрах, що проходить іон за 1 секунду при градієнті потенціалу (напруженості електростатичного поля  $E = \Delta U/l$ ) 1 Вольт на метр:

$$v = \frac{ez}{R} = \frac{u}{E} = \frac{ul}{\Delta U}$$

**Електропровідність  $G$**  – це здатність речовин проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. Вона являє собою величину, зворотну:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1S}{\rho l} = \chi \frac{S}{l},$$

електричному опору  $R$ :

$$R = \rho \frac{l}{S}$$

де  $\rho$  – питомий опір, Ом·м ;

$\chi = 1/\rho$  – питома електропровідність, См/м;

$S$  – перетин провідника;

$l$  – довжина провідника.

При  $l = 1$  м і  $S = 1$  м<sup>2</sup> питомий опір  $\rho = R$ .

**Питомий опір** — це опір провідника, що має довжину 1 м і поперечний переріз 1 м<sup>2</sup>.

**Питома електрична провідність** - це провідність стовпчика розчину, поміщеного між електродами, розташованими на відстані 1 м, і площею 1 м<sup>2</sup>, тобто це електрична провідність 1 м<sup>3</sup> розчину.

Підстановкою значення  $R$  у закон Ома:

$$I = \frac{U}{R}$$

$$I = \frac{US}{\rho l} = \frac{\chi US}{l}$$

Якщо  $S = 1$  м<sup>2</sup>,  $l = 1$  м,  $U = 1$  В, то :

$$I = 1/\rho = \chi$$

Фізичний зміст питомої електричної провідності полягає в тім, що вона чисельно дорівнює струму  $I$ , створюваного іонами, в 1 м<sup>3</sup> розчину, через площину в 1 м<sup>2</sup> при напрузі 1 В. Якщо електроліт 1,1-валентний і в 1 літрі розчину міститься один еквівалент речовини, то

сумарний заряд іонів, що містяться в 1 літрі розчину, дорівнює  $N_A e$ , де  $N_A$  – концентрація іонів (стала Авогадро), а  $e$  – заряд одного іона, дорівнює заряду електрона. Якщо електроліт 2,2-валентний, то заряд іона дорівнює  $2e$ , концентрація іонів  $N_A/2$ , а сумарний заряд іонів  $N_A e$ . Таким чином, для будь-якого розчину сумарний заряд іонів дорівнює  $N_A e$ . Якщо в 1 літрі міститься  $C_H$  еквівалентів, а ступінь дисоціації речовини  $\alpha$ , то сумарний заряд іонів в 1 кубічному метрі дорівнює  $C_H \alpha N_A e \cdot 10^3$ . В електричному полі катіони рухаються до катода, а аніони – до анода. Якщо абсолютна швидкість руху катіона  $u_k$ , а абсолютна швидкість руху аніона  $u_a$ , то величини струму, створювані катіонами й аніонами відповідно, дорівнюють:

$$i_k = 10^3 C_H \alpha N_A e u_k; \quad i_a = 10^3 C_H \alpha N_A e u_a.$$

Сумарний струм дорівнює сумі струмів, створюваних катіонами й аніонами.

$$I = i_k + i_a = \chi = 10^3 C_H \alpha N_A e (u_k + u_a).$$

Оскільки  $N_A e = F$  (стала Фарадея, Кулон на моль), то:

$$\chi = 10^3 C_H \alpha F (u_k + u_a),$$

де  $F u_k = \lambda_k$  і  $F u_a = \lambda_a$  – іонні еквівалентні електропровідності (рухливості іонів). Звідси:

$$\chi = 10^3 C_H \alpha (\lambda_k + \lambda_a).$$

Питома електропровідність залежить від природи електроліту, природи розчинника, температури і концентрації іонів у розчині. Вплив природи електроліту на питому електропровідність обумовлюється різною швидкістю руху іонів і ступенем дисоціації. Природа розчинника впливає на швидкість руху іонів, а отже, і на величину питомої електропровідності, оскільки швидкість руху іонів залежить від в'язкості розчинника і його сольватуючої здатності (діелектричної проникності  $\epsilon$ ). Вплив температури на електропровідність пов'язаний зі зміною в'язкості розчинника при зміні температури. З підвищенням температури в'язкість розчинника зменшується, а швидкість руху іонів і питома електропровідність зростають. При температурі  $T_2$ :

$$\chi_2 = \chi_1 [1 + \alpha (T_2 - T_1)],$$

де  $\alpha$  – температурний коефіцієнт електропровідності.

Для сильних кислот він дорівнює 0,016; для сильних основ 0,019; для солей 0,022. Підвищення температури на 1°C викликає збільшення електропровідності на 2 – 2,5 %. В розведених розчинах сильних електролітів ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $KOH$ ,  $NaOH$ ) зростання електропровідності з концентрацією обумовлено збільшенням кількості іонів. Однак в області концентрованих розчинів одночасно з ростом концентрації іонів збільшуються і сили електростатичного притягання між іонами, що приводить до зменшення швидкості руху іонів. При певному значенні концентрації вплив зменшення швидкості руху іонів починає переважати над впливом іонної концентрації, що збільшується. У результаті цього  $\chi$  зменшується. В розчинах слабких електролітів ( $CH_3COOH$ ) у зв'язку з малою концентрацією іонів сили електростатичної взаємодії незначні. Швидкість руху іонів практично не залежать від концентрації. Тому електропровідність визначається фактично добутком  $C_n \alpha$ . В області розведених розчинів, коли  $\alpha$  близька до 1, невелике зростання питомої електропровідності обумовлюється збільшенням концентрації електроліту. У концентрованих розчинах ступінь дисоціації  $\alpha$  зменшується. Вплив зменшення ступеня дисоціації починає переважати над впливом концентрації електроліту, що збільшується, і ріст питомої електропровідності сповільнюється. При малих значеннях  $\alpha$  питома електропровідність може залишатися сталою чи трохи зменшуватися. Електропровідність розчину характеризують не тільки питомою електропровідністю, але й еквівалентною, яку відносять до одного еквівалента.

**Еквівалентна електропровідність** - являє собою провідність розчину, розміщеного між однаковими електродами, розташованими на відстані 1 м; при цьому площа електродів повинна бути такою, щоб в об'ємі розчину між ними містився один еквівалент речовини. Між питомою й еквівалентною електропровідностями існує певний зв'язок. Якщо між електродами розташовано  $V$  м<sup>3</sup> розчину, що містить один еквівалент, а електропровідність 1 м<sup>3</sup> розчину – це питома електропровідність, то:

$$\lambda = \chi V = \frac{10^{-3} \chi}{C_n},$$

де  $C_n$  – нормальна концентрація, моль/м<sup>3</sup>,

$V$  – розведення, яке дорівнює  $10^{-3} / C_n$ , м<sup>3</sup>/моль.

Розведення  $V$  показує об'єм розчину (м<sup>3</sup>), у якому розчинено один еквівалент:

$$\lambda = \alpha (\lambda_K + \lambda_A).$$

Еквівалентна електропровідність має розмірність См·м<sup>2</sup>/моль. Еквівалентна електропровідність, як і питома електропровідність, залежить від природи електроліту і природи розчинника, від температури, концентрації і ступеня дисоціації. Механізм впливу зазначених факторів на  $\chi$  і  $\lambda$  однаковий. Зі збільшенням розведення еквівалентна електропровідність зростає і в області розведених розчинів прагне до граничного значення  $\lambda_\infty$ .

**Гранична еквівалентна електрична провідність**  $\lambda_\infty$  – це електропровідність гіпотетичного нескінченно розведеного розчину, що характеризується повною дисоціацією електроліту і відсутністю сил електростатичної взаємодії між іонами. Еквівалентна електропровідність нескінченно розведеного розчину ( $\alpha = 1$ ) виражається рівнянням:

$$\lambda_\infty = F(u_{\infty K} + u_{\infty A})$$

Добутки  $F u_{\infty K}$  і  $F u_{\infty A}$  позначають символами  $\lambda_{\infty K}$  і  $\lambda_{\infty A}$  і називають граничними еквівалентними електропровідностями іонів чи граничними рухливостями іонів. **Гранична рухливість іона** – це кількість електрики, перенесена одним еквівалентом іона за секунду:

$$\lambda_\infty = \lambda_{\infty K} + \lambda_{\infty A}$$

Величина граничної еквівалентної електропровідності нескінченно розведеного розчину електроліту являє собою суму незалежних величин граничних рухливостей іонів. Співвідношення називають **законом незалежного руху іонів**: в нескінченно розведеному розчині іони рухаються незалежно один від іншого. Цей закон був установлений Ф. Кольраушем. Гранична рухливість іонів є специфічною величиною для даного виду іонів, тобто залежить від природи іона, а також природи розчинника і температури і не залежить від природи іншого іона в даному електроліті. Значення деяких граничних рухливостей іонів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 - Граничні рухливості деяких іонів при 25°C

Катіон	Рухливість $\lambda_{\infty}$ , $\text{См}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	Аніон	Рухливість $\lambda_{\infty}$ , $\text{См}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{H}^+$	349,8	$\text{OH}^-$	199,2
$\text{K}^+$	73,5	$\text{SO}_4^{2-}$	79,8
$\text{Ag}^+$	69,1	$\text{Cl}^-$	76,3
$\text{Na}^+$	50,3	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	40,9

Користуючись відомими рухливостями іонів, можна обчислити еквівалентну електропровідність електроліту при нескінченному розведенні. Оскільки еквівалентна електропровідність електроліту при нескінченному розведенні складається з рухливостей аніона і катіона, то, знаючи  $\lambda_{\infty}$  для деяких електролітів, можна розрахувати  $\lambda_{\infty}$  для даного електроліту, якщо він складається з тих же іонів:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \alpha$$

Спільне розв'язання та рівняння Освальда:

$$K_c = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha}$$

дає практично важливе співвідношення між еквівалентною електропровідністю, рухливостями іонів та константою дисоціації

$$K_c = \frac{C_{\text{H}}\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

Це рівняння широко використовується для практичного визначення констант дисоціації електролітів.

Як видно з даних рис. 1, іони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  мають найбільш високі (аномальні) рухливості. Граничні рухливості іонів водню і гідроксилу дорівнюють 349,8 і 199,2, а рухливості інших іонів знаходяться в межах 40 – 80  $\text{См}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ . Це дозволяє припускати, що рух іону гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  у воді під впливом електричного поля відбувається двома шляхами: за рахунок міграції (тобто руху в напрямку поля разом зі своєю гідратною оболонкою) і перескоком від однієї молекули води до іншої в тім же напрямку за схемою

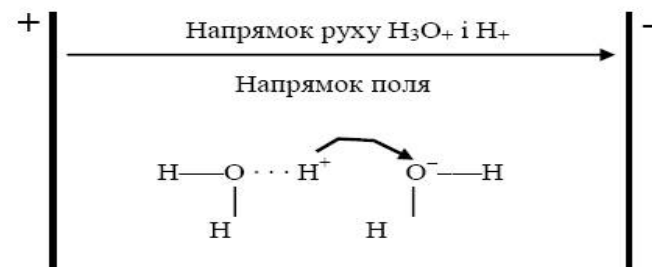


Рисунок 1. Перескок іоні водню

Іон водню притягається киснем молекули води, на якому зосереджена електронна щільність, водневий зв'язок в іоні гідроксонію розривається. Перескок  $\text{H}^+$  до молекули води приводить до утворення нового іона гідроксонію, що не орієнтований щодо негативного електрода. На наступній стадії відбувається орієнтація іона, що утворився, а далі усе повторюється. Таким чином, протон перескакує від однієї молекули до іншої.

При такому механізмі рухливість  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}^+)$  виявляється значно більшою, ніж коли іон переміщається тільки міграцією. Аналогічним чином пояснюють підвищену рухливість іона гідроксилу.

Зникнення чи поява аномально високорухливих іонів  $\text{H}_3\text{O}^+$  і  $\text{OH}^-$  викликає різку зміну питомої електропровідності. Такий процес відбувається при кондуктометричному кислотно-основному титруванні, коли точку еквівалентності фіксують, вимірюючи електропровідність (або електричний опір) розчину.

### Експериментальна частина

#### Електропровідність розчинів сильних і слабких електролітів

**Реактиви і обладнання:** соляна кислота 0,1Н, їдкий натр 0,1Н, хлорид натрію 0,1Н, оцтова кислота 1Н, аміак 1Н, нітрат натрію 0,1Н, стакани на 100 або 250 мл, піпетки на 50 і 20 мл, прилад для вимірювання електропровідності.

**Дослід 1.** В один із стаканів наливають приблизно 20 мл 0,1Н розчину соляної кислоти (або розчинів  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ), і інший – 100 мл дистильованої води. В обидва стакани занурюють електроди приладу, вмикають електричний струм і за допомогою

реостату домагаються однакової яскравості світіння обох лампочок приладу. Після цього прилад вимикають, виливають вміст обох стаканів у третій стакан, переміщують і знов розливають по стаканах – в перший приблизно 20 мл суміші, в другий – приблизно 100 мл. Повторюють дослід, спостерігаючи за зміною яскравості світіння обох ламп.

**Дослід 2.** В один із стаканів наливають 20 мл 0,1Н оцтової кислоти або розчину аміаку тієї ж концентрації, а в другий – 100 мл дистильованої води і повторюють вимірювання, спостерігаючи за заміною інтенсивності світіння обох ламп приладу.

### **Визначення залежності питомої та молярної електропровідності, ступеня і константи дисоціації оцтової кислоти від ступеня її розбавлення**

**Реактиви і обладнання:** оцтова кислота 0,01Н; 0,1Н; 0,25Н; 0,5Н; 1Н, розчин аміаку 0,01Н; 0,1Н; 0,25Н; 0,5Н; 1Н, стакани на 50 мл, піпетки на 50 або 20 мл, прилад для вимірювання електропровідності.

Електричний опір розчину вимірюють в електролітичній комірці з платиновими електродами за допомогою моста Кольрауша, який живиться змінним струмом високої частоти. Використання останнього необхідно для усунення впливу електролізу і поляризації електродів. Насамперед слід визначити константу комірки. Для цього використовують розчин  $KCl$ , питома електропровідність якого визначена з великою точністю для різних концентрацій і температур (табл. 2).

Таблиця 2- Питома електропровідність розчину  $KCl$  залежно від концентрації та температури

Температура, °C	Питома електропровідність, $См \times м^2$		
	0,1 М	0,02 М	0,01 М
15	1,048	0,2243	0,1147
18	1,119	0,2397	0,1225
21	1,191	0,2553	0,1305
25	1,288	0,2765	0,1413

Стандартний розчин  $KCl$  наливають у вимірювальну посудину, ставлять його в термостат і визначають опір. Константу посудини  $\phi$  знаходять за формулою:

$$\phi = R_{KCl} k_{KCl}$$

При цій же температурі вимірюють опір розчинів оцтової кислоти різних концентрацій. Розраховують питому електропровідність розчинів оцтової кислоти за формулою:

$$k = \phi / R.$$

### **Вимірювання опору розчинів електролітів за допомогою реохордного моста Р-5506**

У сучасних лабораторіях для вимірювання опору розчинів широко використовують міст змінного струму Р-5506, кондуктометри. Схема робочої панелі моста наведена на рис.2. Вимірювання ведуть так:

1. Ступінчасті перемикачі 5 і 6 встановлюють на нуль, стрілка на реохорді 7 має бути на покажчику 0,3.
2. Підключають електролітичну посудину з розчином до клем LR.
3. Підключають міст до сітки змінного струму 220 В, 50 Гц.
4. Натискають кнопку 3 – «живлення ~ внутрішнє».
5. Натискають чорну кнопку без номера, яка включає в мережу діапазон опору  $\Omega$ . У клітинках діапазону  $\Omega$  нанесені значення множника  $K$ , на який треба множити значення опору, що вимірюється за допомогою ступінчастих перемикачів 5, 6, 7. Наприклад, якщо опір розчину буде в межах  $10^2 \dots 10^3 \text{ Ом}$ , необхідно натиснути білу кнопку, яка знаходиться під множником  $10^2$ .
6. Включають живлення моста, натиснувши кнопку «мережа». При цьому засвічується індикаторна лампочка.

7. Включення живлення моста без підключення посуду з розчином **заборонене**. В подальших вимірюваннях при заміні розчину в посудині необхідно кожного разу відмикати кнопку «мережа».

8. Повільно повернути рукоятку «Чутливість» за годинниковою стрілкою до положення, при якому стрілка мікроамперметра відхиляється вправо на 20...30 мкА.

9. На перемикачі  $K$  включають значення  $K = 10^3$ , тобто на порядок вище за початкове вибране  $K = 10^2$ . Рух стрілки в напрямку

до нуля свідчить про те, що початкове вибране значення множника  $K = 10^2$  є дійсним. У противному разі необхідно вибирати інше значення  $K = 10^3$  або  $10^4$ .

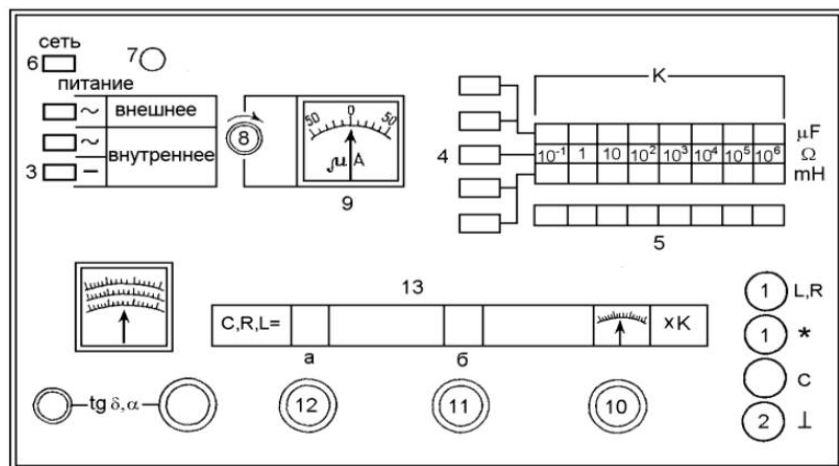


Рис. 2. Панель моста змінного струму Р-550

10. Натиснувши кнопку, що відповідає значенню  $K = 10^2$ , вимірюють опір розчину за допомогою послідовного включення ступінчастих перемикачів 5 і 6, одночасно стежачи за переміщенням стрілки мікроамперметра до нуля. Остаточно встановлюють стрілку на нуль за допомогою реохорда 7. За шкалою 8 проводять відлік опору і перемножують результат на відповідний множник  $K$ .

11. Закінчивши виміри, спочатку потрібно натиснути кнопку «мережа», а потім демонтувати прилад.

Одержані дані заносять до таблиці й креслять графік залежності опору  $R$  від концентрації розчину оцтової кислоти. За наведеними вище формулами розраховують питому і молярну електропровідність, ступінь електролітичної дисоціації і константу дисоціації  $K$  (табл. 3).

Таблиця 3- Результати вимірювань та розрахунків при 25°C:  $C_{Cl} = 0,01$  М;  $R = 105$  Ом;  
 $\varphi = 10^5 \times 0,1413 = 14,83$

с, моль/л	$V=1/C$	$R$ , Ом	$k=\varphi/R$	$\lambda =$ См×м <sup>2</sup> /кмоль	$\alpha =$ $\lambda/(\lambda^+ + \lambda^-)$	$k=\alpha c^2$

Крім графіка залежності  $R = f(c)$  будують графіки залежностей  $k = f(c)$ ,  $\lambda = f(c)$ ,  $\alpha = f(c)$ . Якщо вимірювання виконані з достатньою точністю, значення констант дисоціації, розрахованих при різних концентраціях розчину, відрізняються мало. Необхідно обчислити середнє значення константи і порівняти його із значенням, наведеним у підручниках.

#### Кондуктометричне титрування сильних кислот сильними основами

**Реактиви і обладнання:** розчини сильних кислот ( $HNO_3$ ,  $HCl$ ) різної концентрації (0,1-1,0 М); розчин 0,1 М і 1,0 М лугу; конічні колби на 100 мл; бюретки; піпетки.

Реакції нейтралізації сильних кислот сильними основами протікають кількісно. Кондуктометричне визначення цих кислот можливе не лише у відносно концентрованих розчинах, але й у розбавлених (до  $10^{-4}$  М). Аліквотну частину розчину сильної кислоти (30...50 мл) переносять в електролітичну комірку. Проводять кондуктометричне титрування кислоти 0,1 або 1,0 М розчином  $NaOH$ , додаючи його по 2,0...5,0 мл при неперервному перемішуванні та вимірюючи опір  $R$  (або електропровідність). Одержані дані заносять до таблиці і будують графік зміни питомої електропровідності від об'єму доданого лугу. При титруванні до точки еквівалентності (ТЕ) електропровідність розчину знижується, оскільки нейтралізуються високорухливі йони гідроксонію  $H_3O^+$ , а рухливість йонів  $Na^+$  у 7 разів менша рухливості йонів гідроксонію (табл.2). Після ТЕ, при надлишку лугу, електропровідність розчину знову зростає внаслідок надлишку йонів  $OH^-$ , рухливість яких у 3...4 рази більша рухливості йонів  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  та ін. Крива титрування має V-подібну форму (рис. 3).

Одержані дані заносять до таблиці й креслять графік зміни опору розчину в процесі титрування його розчином лугу. Точка перетину двох прямих відрізків залежності покаже об'єм лугу  $V_{л}$ ,

необхідний для нейтралізації кислоти. Концентрацію останньої обчислюють за рівнянням:

$$C_K = C_L V_L / V_K,$$

де  $C_K$  і  $C_L$  – концентрації кислоти і лугу,  
 $V_K$  і  $V_L$  – їх об'єми.

### Кондуктометричне титрування суміші слабкої і сильної кислоти

**Реактиви і обладнання:** сильна і слабка кислота невідомої концентрації, розчин 0,1N лугу, конічна колба на 100 мл, бюретка або піпетка, прилад для вимірювання електропровідності. В посуд для вимірювання електропровідності наливають 40...50 мл суміші приблизно рівних концентрацій сильної і слабкої кислот. Вимірюють опір розчину суміші кислот, а потім із бюретки до розчинів кислот додають порціями по 3...5 мл лугу відомої концентрації і кожний раз вимірюють опір. При додаванні перших 5...6 порцій лугу опір зростає. Після нейтралізації всієї сильної кислоти додавання нових порцій лугу веде до зниження опору розчину. Найбільш різко буде зменшуватися опір при додаванні двох-трьох останніх порцій лугу. Результати титрування заносять в таблиці за зразком і будують графік, де на вісі абсцис наносять об'єм прилитого лугу (в мл), а на вісі ординат  $R$  або  $(1/R)$ . Кожна гілка кривої повинна будуватися по 4...5 експериментальним точкам (рис. 4).

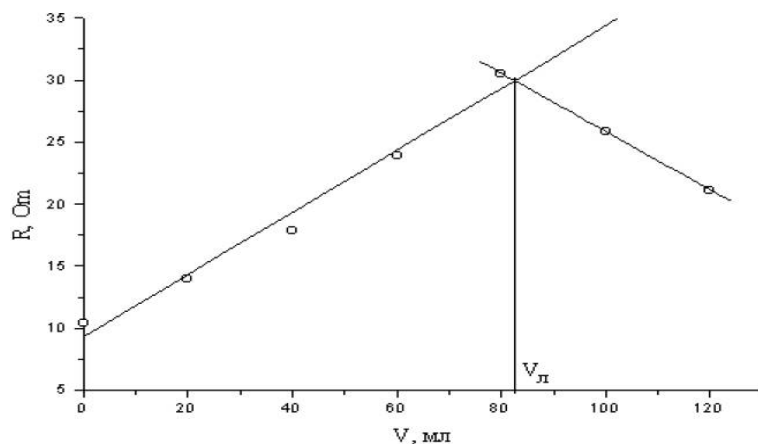


Рис. 3. Залежність електричного опору розчину від об'єму доданого 0,1 М розчину NaOH

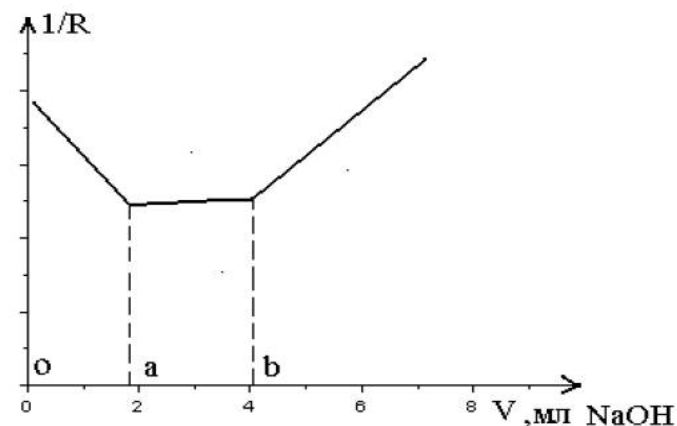


Рис. 4. Крива кондуктометричного титрування для суміші кислот

Знаючи кількість лугу, що витрачається на нейтралізацію сильної кислоти (відрізок  $oa$ ) і на нейтралізацію слабкої кислоти (відрізок  $ab$ ) розраховують концентрацію сильної і слабкої кислот.

Вимірювання електропровідності дозволяє вивчати зміну концентрації електролітів в ґрунтових розчинах, в сироватці крові при патологічних станах, визначати вологість зерна, та ін. В навчальних лабораторіях вимірювання електропровідності розчинів можна здійснювати і за допомогою тестового приладу, наприклад, кондуктометром HANNA, яким вимірюють питому електропровідність. Цей прилад простий в експлуатації вимірювання електропровідності, не вимагає спеціальних комірок, а час проведення одного вимірювання скорочується до декількох секунд. Всі описані вище досліді можна проводити на такому приладі.

### Приклади

**Приклад 1.** Питома електропровідність 0,01N розчину KCl при 25°C дорівнює 0,1413  $\text{См} \cdot \text{м}^2$ . Розрахувати молярну електропровідність.

**Рішення:** Підставимо відповідні значення в рівняння:  
 $\lambda = 1000k/C = 1000 \times 0,1413 / 0,01 = 1,4 \times 10^4 (\text{См} \cdot \text{м}^2) / \text{кмоль}$ .



**Приклад 2.** Розрахувати молярну електропровідність оцтової кислоти при нескінченному розведенні при 25°C, якщо відомо,  $\lambda^\infty$  (См·м<sup>2</sup>)/кмоль. HCl, CH<sub>3</sub>COONa, NaCl відповідно дорівнюють 38,1; 7,8; 10,9.

**Рішення:** Молярна електропровідність оцтової кислоти при нескінченному розведенні визначається по закону Кольрауша. Іон H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> входить до складу HCl, а іон CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> – до складу CH<sub>3</sub>COONa. В цих електролітах ще містяться іони Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>. Тоді (См·м<sup>2</sup>)/кмоль:  $\lambda^\infty_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ ;  $\lambda^\infty = \lambda_{\text{HCl}} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}} - \lambda_{\text{NaCl}} = 38,1 + 7,8 - 10,9 = 35,2$  (См·м<sup>2</sup>)/кмоль.

**Приклад 3.** Питома електропровідність 0,5Н розчину одноосновної слабкої кислоти при 25°C дорівнює 0,09 См/м<sup>2</sup>. Молярна електропровідність при нескінченному розведенні  $\lambda^\infty$  становить 35,1 (См·м<sup>2</sup>)/кмоль. Визначити ступінь дисоціації, константу дисоціації і рН розчину кислоти.

**Рішення:** Розрахуємо молярну електропровідність 0,5Н розчину кислоти: (См·м<sup>2</sup>)/кмоль:

$$\alpha = \lambda / \lambda^\infty = 0,18 / 35,1 = 5,1 \times 10^{-3}$$

Знаходимо ступінь дисоціації:

$$K = \alpha^2 C = (5,1 \times 10^{-3})^2 \cdot 0,5 = 1,3 \times 10^{-5}$$

Знаходимо значення константи дисоціації:

$$C_{\text{H}^+} = C_\alpha = 0,5 \times 5,1 \times 10^{-3} = 2,5 \times 10^{-3}$$

Розрахуємо рН розчину:

$$\text{pH} = -\lg 2,5 \times 10^{-3} = 3 - 0,39 = 2,61$$

### Питання для самоперевірки і задачі

1. Який механізм переносу електричного струму провідника першого і другого роду?
2. Що таке питома і молярна (еквівалентна) електропровідність? Як вони змінюються при розбавленні розчинів сильних і слабких електролітів?
3. Чи будуть відрізнятися електропровідності розчинів КОН, KCl і HCl однакових концентрацій?
4. Чому при вимірюванні електропровідності розчинів електролітів не застосовують постійний струм?
5. Що таке абсолютна швидкість і рухливість іонів?

6. Сформулюйте закон Кольрауша. Які важливі характеристики розчину можна розрахувати, вимірявши його електропровідність?

7. Чому рухливість іонів гідроксонію і гідроксилу значно перевищує рухливість інших іонів?

8. Чому при титруванні кислоти лугом електропровідність розчину змінюється? Накресліть графіки зміни електропровідності при титруванні CH<sub>3</sub>COOH, HCl гідроксидом калію КОН.

9. Які переваги має метод кондуктометричного титрування над іншими аналогічними методами?

10. Розрахуйте концентрацію NaCl в розчині, якщо питома електропровідність розчину становить  $2,77 \cdot 10^2$  См/м<sup>2</sup>, а молярна електропровідність – 13,0 (См·м<sup>2</sup>)/кмоль. Відповідь: 0,047 кмоль/л.

11. Визначити рН 0,1Н розчину NH<sub>4</sub>OH при 25°C, якщо відомо:  $\lambda = 0,4$  См·м<sup>2</sup>/кмоль,  $\lambda^\infty = 27,2$  См·м<sup>2</sup>/кмоль. Відповідь: рН = 11,18.

### Рівноважні електродні процеси і електрорушійні сили

**Електродом** називають електронопровідну фазу (метал або напівпровідник), яка контактує з іонним провідником (електролітом). Електродні процеси являють собою окислювально-відновні реакції, які відбуваються на електродах. В цих реакціях відбувається перехід електричних зарядів з однієї фази в іншу, в результаті чого на поверхні однієї фази зосереджуються негативні заряди, на поверхні іншої – позитивні, а в підсумку на межі розподілу фаз створюється подвійний електричний шар, якому відповідає визначений скачок потенціалу.

Електронопровідна фаза (метал, вугілля, графіт і ін.) разом з розчином чи розплавом електроліту утворює напівелемент. З двох напівелементів складають електрохімічний ланцюг (гальванічний елемент). В електрохімічних ланцюгах є тверді фази (лівий і правий електроди) і рідкі фази (розчини, в які занурені електроди). Можуть бути також і газові фази, які межують розчином і електродами. Різниця потенціалів між двома точками визначається роботою, яку необхідно виконати, щоб перенести елементарну частинку електрики з однієї точки в іншу. Якщо обидві точки знаходяться в одній і тій же фазі, то робота переносу заряду буде електричною і

різницю потенціалів між обраними точками можна виміряти чи обчислити. Якщо точки лежать у двох різних фазах, то перенос елементарної частинки електрики буде пов'язаний не тільки з електричною роботою, але і з хімічною, оскільки хімічні потенціали цієї частинки в різних фазах неоднакові. Тому енергетичний стан зарядженої частинки характеризується сумою хімічного потенціалу і її електричної енергії в даній фазі:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi$$

де  $\bar{\mu}_i$  – електрохімічний потенціал;

$\mu_i$  – хімічний потенціал;

$z_i$  – заряд частинки;

$F$  – стала Фарадея;

$\varphi$  – різниця потенціалів між точкою всередині фази і нескінченно віддаленою точкою у вакуумі.

Умовою рівноваги для зарядженої частинки в двох фазах I і II буде рівність електрохімічних потенціалів:

$$\bar{\mu}_i^I = \bar{\mu}_i^{II}$$

а робота перенесення зарядженої частинки з фази I у фазу II дорівнює різниці її електрохімічних потенціалів у цих фазах:

$$\bar{\mu}_i^I - \bar{\mu}_i^{II} = \mu_i^I - \mu_i^{II} + z_i F \varphi^I - z_i F \varphi^{II}$$

При рівновазі ця робота дорівнює нулю.

У реальному процесі переносу елементарного заряду з однієї фази в іншу відбуваються одночасно хімічна й електрохімічна робота, тому можна визначити лише загальний енергетичний ефект пов'язаний з електрохімічним потенціалом, але не окремі його складові. З цієї причини абсолютну різницю електричних потенціалів, тобто стрибок потенціалу між двома різними фазами, визначити не вдається. Можна лише експериментально виміряти електрорушійну силу (ЕРС) електрохімічного ланцюга, що відповідає різниці потенціалів між двома точками розташованими в одній і тій же фазі. Цими точками можуть бути точки, розташовані в тому самому металі чи розташовані у вакуумі поблизу поверхні металу. Звичайно такі точки розташовуються в металі, що

знаходиться на двох кінцях електрохімічного ланцюга. Якщо на двох кінцях ланцюга знаходиться однаковий метал, то такий ланцюг називають правильно розімкнутим ланцюгом. В електрохімічному ланцюзі стрибки потенціалів виникають на границі будь-яких фаз, які зустрічаються на шляху проходження струму.

Розглянемо природу стрибків на прикладі ланцюга зображеного на (рис.5). Обидва виходи вольтметра V зроблені з того самого металу.

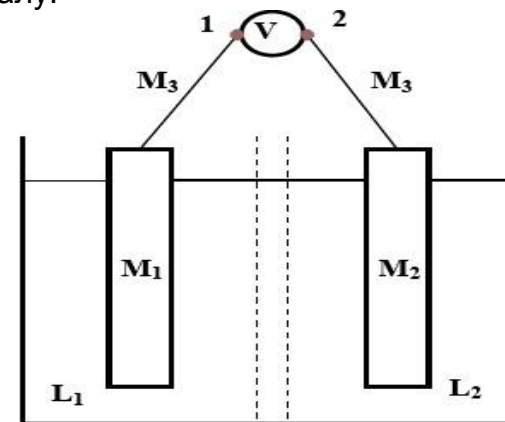


Рисунок 5. Схема вірно розімкнутого електрохімічного ланцюга

Високоомний вольтметр вимірює різницю потенціалів між двома металевими електродами  $M_1$  і  $M_2$  опущеними відповідно в розчини  $L_1$  і  $L_2$ . Через вольтметр йде мізерно малий струм (оскільки опір вольтметра нескінченно великий), тому можна припустити що між клемми 1 і 2 знаходиться вакуум. Відповідно до закону Кірхгофа, сума всіх стрибків потенціалу в замкнутому ланцюзі дорівнює нулю:

$$\varphi_{V-M_3} + \varphi_{M_3-M_2} + \varphi_{M_1-L_1} + \varphi_{L_1-L_2} + \varphi_{L_2-M_2} + \varphi_{M_2-M_3} + \varphi_{M_3-V} + E = 0,$$

де  $E$  – різниця потенціалів (електрорушійна сила) за вольтметром, а інші складові являють собою стрибки потенціалу на межі фаз.

Стрибки потенціалу на межі фаз вакуум – метал  $M_3$  і метал  $M_3$  – вакуум ( $\varphi_{V-M_3}$  і  $\varphi_{M_3-V}$ ) називають поверхневими. Вони однакові за величиною і протилежні за знаком, тому взаємно компенсуються.

Сума стрибків потенціалу  $\phi_{M_2-M_3}$  і  $\phi_{M_3-M_1}$  дорівнює  $\phi_{M_2-M_1}$ . Останній називають контактним потенціалом. Стрибки потенціалу на границі метал 1 – розчин 1 і розчин 2 – метал 2 ( $\phi_{M_1-L_1}$  і  $\phi_{L_2-M_2}$ ) є електродними потенціалами  $\phi_1$  і  $\phi_2$  (гальвано-потенціалами). Вони неоднакові за величиною і протилежні за знаком. Стрибок потенціалу на межі двох розчинів ( $\phi_{L_1-L_2}$ ) називають рідинним (дифузійним) потенціалом. Контактний і дифузійний потенціали по своїй природі можуть бути позитивними і негативними. З урахуванням зроблених визначень стрибків і їхніх можна записати:

$$E = \phi_1 + \phi_2 \pm \phi_{\text{конт}} \pm \phi_{\text{дифф}}$$

Електрорушійна сила електрохімічного ланцюга дорівнює алгебраїчній сумі стрибків потенціалів, що виникають на межах усіх фаз.

Осмотична теорія електродного потенціалу була запропонована В. Нернстом у 1890 році. Вона заснована на трьох положеннях:

1. Електродний потенціал визначається стрибком потенціалу на межі метал-розчин.
2. Електродний потенціал виникає тільки в результаті обміну іонами між металом і розчином.
3. Рушійними силами обміну іонами є осмотичний тиск розчиненої речовини й електрохімічна пружність розчинення металу ( $P$ ). Відповідно до теорії Нернста, при зануренні металу в розчин, що містить його іони, відразу ж починається обмін іонами між металом і розчином. В залежності від природи металу і складу розчину можливі три випадки: 1) осмотичний тиск  $\pi$  більше пружності розчинення металу  $P$ ; 2)  $\pi < P$  і 3)  $\pi = P$ . У перших двох випадках відбувається переважний перехід іонів чи з розчину в метал ( $\pi > P$ ), чи з металу в розчин ( $\pi < P$ ). Оскільки іони металу заряджені позитивно, то їх переважний перехід у яку-небудь сторону одразу приводить до появи в ній позитивного заряду, у той час як інша фаза зарядиться негативно. Різниця потенціалів буде прискорювати повільний процес і гальмувати швидкий. Через (дуже малий) проміжок часу стрибок потенціалу вирівняє швидкості обміну в обох напрямках. Надалі потенціал не буде змінюватися. Його стале значення відповідає рівновазі між металом і розчином і є мірою

зміни вільної енергії Гіббса, що відповідає електродній реакції. В цих умовах осмотична робота  $W = RT \ln(P/\pi)$  буде врівноважуватися електричною роботою  $zF\phi$ , тобто:

$$RT \ln \frac{P}{\pi} = zF\phi,$$

$$\phi = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{\pi}.$$

Оскільки в теорії Нернста гальвано-потенціал ототожнюється з електродним потенціалом, то

$$\phi_{\pm} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{\pi}.$$

Рівняння показує, що при  $\pi > P$  метал заряджається позитивно, а розчин – негативно і величина електродного потенціалу  $\phi$  повинна бути позитивною. Якщо  $\pi < P$ , електродний потенціал є негативним. Якщо  $\pi = P$ , стрибок потенціалу дорівнює нулю. Нернст вважав, що до розчинів електролітів можна застосовувати закони ідеальних газів, тому осмотичний тиск розчину можна виразити через концентрацію відповідних іонів:  $\pi = RTC$ , звідки:

$$\phi_{\pm} = -\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{RT} + \frac{RT}{zF} \ln C_{Me^{z+}}$$

Якщо концентрація  $C_{Me^{2+}} = 1$  моль/л, то:

$$-\frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{RT} = \phi_{\pm}^0,$$

де  $\phi_{\pm}^0$  – нормальний потенціал. Тому можна написати такий вираз для електродного потенціалу:

$$\phi_{\pm} = \phi_{\pm}^0 + \frac{RT}{zF} \ln C_{Me^{z+}}$$

Це рівняння Нернста не відрізняється від загального термодинамічного рівняння для електродного потенціалу. Якщо взаємін концентрації підставити активність, то нормальний потенціал Нернста буде тотожним зі стандартним потенціалом.

Теорія Нернста приводить до помилкового висновку про незалежність стандартного електродного потенціалу від природи розчинника, оскільки величина  $P$  не є функцією властивостей розчинника. Не можна також вважати правильним перше положення

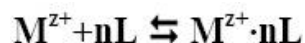
теорії, оскільки стрибок потенціалу на межі метал - розчин не збігається з електродним потенціалом, а є лише його частиною. В електродний потенціал входять деякі величини, які характеризують специфічну адсорбцію іонів на поверхні металу, а також роботу виходу іона з даного металу. Недоліком теорії Нернста є і те, що поняття про електролітичну пружність розчинення металу не має визначеного фізичного змісту. Усе це привело до необхідності перегляду теорії виникнення електродного потенціалу.

Сольватаційна теорія електродного потенціалу була вперше запропонована Л. В. Писаржевським (1912 – 1914). Відповідно до цієї теорії, під час виникнення електродного потенціалу головними процесами є:

- іонізація електродного металу з появою в ньому іонів і вільних електронів:



- взаємодія розчинника з іонами металу, що знаходяться в кристалічних ґратках:



Перший процес не суперечить сучасним уявленням про природу металевих стану, відповідно до яких у вузлах кристалічних ґрат металу розташовуються його іони, що знаходяться в рівновазі з усупільненими валентними електронами. Другий процес є результатом взаємодії іонів металу з молекулами розчинника, а не результатом електролітичної пружності розчинення. Властивості сольватованих іонів залежать від природи розчинника.

Подальший розвиток сольватаційної теорії виникнення електродного потенціалу одержала в працях Р. А. Ізгаришева. По Н. А. Ізгаришеву, у зверненої до розчину поверхні металу знаходяться і сольватовані іони металу  $M^{z+} \cdot nL$  і адсорбовані молекули розчинника. Сольватовані іони металу можуть переходити з розчину в метал, втрачаючи свою сольватну оболонку і входячи до складу кристалічних ґраток. В той же час молекули розчинника можуть взаємодіяти з іонами металу  $M^{z+}$  і викидати їх з металевих ґраток. Звідси випливає, що величина електродного потенціалу залежить від міцності зв'язку іонів у металі і енергії сольватації іонів. Ці істотні положення були розвинуті У. Герні (1932), який показав, що імовірність переходу сольватованого металевих іона з розчину на метал

пропорційна числу металевих іонів, що контактують з боку розчину з поверхнею металу, а імовірність зворотних переходів пропорційна числу молекул розчинника, що знаходяться на поверхні металу. Поєднуючи результати досліджень В. Нернста, Н.А. Ізгаришева й У. Герні, можна репрезентувати сольватаційну теорію виникнення електродного потенціалу таким чином. За рахунок іонізації електродного металу і сольватації іонів, що, утворюються, тобто за рахунок сумарної реакції:



виникає стрибок потенціалу на межі розчин-метал. Кожна з зазначених реакцій характеризується певною енергією. Іонізація електродного металу характеризується енергією руйнування кристалічних ґраток, що дорівнює роботі виходу іона з металевих ґрат ( $U_M$ ). Сольватація характеризується енергією сольватації ( $U_{\text{сол}}$ ). Співвідношення  $U_M/U_{\text{соль}}$  визначає напрям сумарної реакції, а також знак і величину потенціалу.

Припустимо, що метал  $M$  занурений у розчин, що містить його сольватовані іони  $M^{z+} \cdot nL$  (рис. 3). Іони металу  $M^{z+}$  знаходяться в кристалічних ґратах металу й у розчині. Позначимо енергію іона металу  $M^{z+}$  розташованого на поверхні металу й умовно представленого точкою а, через  $U_a$ . Якщо намагатися переміщати іон углиб металу, його енергія буде зростати, тому що витрачається енергія на подолання сил відштовхування інших катіонів, що розташовані у вузлах кристалічних ґраток. На рис. 6 цей процес зображений кривою  $aa'$ . Для відриву іона від металу потрібно витратити енергію  $U_M$ . Енергія іона при цьому збільшується, що умовно показано кривою  $aa''$ . Відділений від поверхні іон у розчині сольватується, при цьому виділяється енергія сольватації  $U_{\text{сол}}$ .

Сольватований іон  $M^{z+} \cdot nL$ , який розташовано, наприклад, на відстані  $xb$  від межі розчин - метал (точка  $b$ ), має енергію  $U_b$ , що менше енергії  $U_a$ . Зменшення енергії іона показано кривою  $a''b$ . Переміщення сольватованого іона з точки  $b$  ближче до металу чи далі від нього пов'язано з витратою енергії на подолання сил відштовхування з боку інших іонів розчину. Енергія іону при цьому зростає по кривих  $bb'i$  і  $bb''$ .

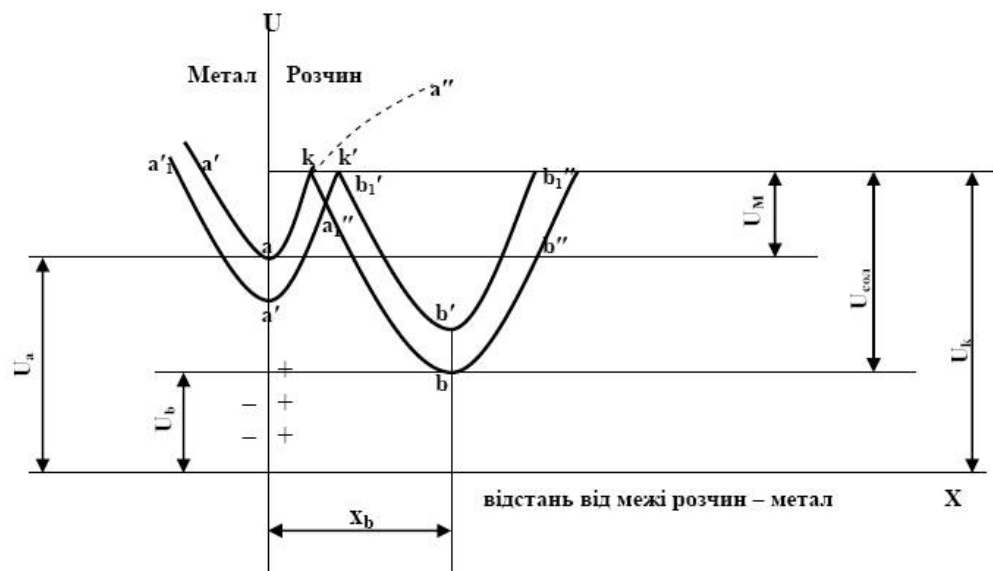


Рисунок 6. Енергетична характеристика процесу виникнення стрибка потенціалу на межі метал-розчин

Енергія  $U_k$  у точках  $k$  і  $k'$  являє собою енергетичний бар'єр процесу переходу іону з металу в розчин і назад. Робота виходу іона з металу і енергія його сольватації обчислюються по співвідношеннях:

$$U_m = U_k - U_a; U_{сол} = U_k - U_b.$$

Якщо  $U_{сол} > U_m$ , то іони металу будуть переходити в розчин, тому що всі процеси йдуть вбік зменшення енергії. В металі створюється надлишок електронів, тому він заряджається негативно. В розчині створюється надлишок позитивних зарядів (іонів). Якщо  $U_{сол} < U_m$ , то буде спостерігатися перехід іонів з розчину в метал, при цьому вони втрачають сольватну оболонку. Метал набуває позитивного заряду, а розчин – негативного.

Зарядження металу і розчину супроводжується зміною  $U_a$  та  $U_b$ . Припустимо, що  $U_{сол} > U_m$ . Негативний заряд, що одержує метал, приводить до зниження енергії іонів на металі і точка  $a$ , а разом з нею вся крива  $\alpha'\alpha''$  переміщуються вниз (крива  $\alpha_1'\alpha_1\alpha_1''$ ). Позитивний заряд, що одержує розчин, підвищує енергію іонів у

розчині, тому точка  $b$  і вся крива  $b''b''$  переміщуються вгору (крива  $b_1'b_1b_1''$ ). Електростатична взаємодія між металом та іонами розчину перешкоджає безмежному переходу іонів в одному напрямку. У підсумку, коли  $U_a = U_b$ , у системі метал – розчин устанавлюється рухлива рівновага. На межі двох фаз формується подвійний електричний шар, якому відповідає певне значення потенціалу. Як було зазначено вище, умовою рівноваги в системах із зарядженими частинками, є рівність електрохімічних потенціалів і  $\bar{\mu}_i$  кожного сорту частинок у контактуючих фазах 1 і 2:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

$$\bar{\mu}_i^I = \bar{\mu}_i^{II}$$

$$\mu_i^I + z_i F \phi^I = \mu_i^{II} + z_i F \phi^{II}$$

Звідси стрибок потенціалу між фазами виразиться рівнянням:

$$\Delta \phi = \frac{\mu_i^I - \mu_i^{II}}{z_i F}$$

Хімічний потенціал іону в металі ( $\mu_i^{II}$ ) можна вважати сталим, а хімічний потенціал іону в розчині виражається рівнянням:

$$\mu_i^I = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Тоді

$$\Delta \phi = \frac{\mu_i^0 - \mu_i^{II}}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i = \Delta \phi^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i,$$

де  $\Delta \phi^0$  – стандартний потенціал електроду при  $a_i = 1$ , а  $\Delta \phi = \phi$ . Вираз для потенціалу електроду приймає вигляд:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Це рівняння не відрізняється від рівняння Нернста. Аби зрозуміти сутність дифузійного потенціалу, припустимо, що в ланцюзі межують два розчини  $L_1$  і  $L_2$  того ж самого електроліти  $K_d$

різних концентрацій. У цьому випадку відбувається дифузія іонів з розчину  $L_1$ , більш концентрованого, у розчин  $L_2$  більш розведений. Якщо швидкість дифузії катіонів більше, ніж аніонів, то за якийсь час з першого розчину в другий перейде більше катіонів, ніж аніонів. В результаті цей розчин  $L_2$  буде містити надлишок позитивних зарядів, а розчин  $L_1$  – негативних. Кожен розчин матиме заряд. Різниця потенціалів, що встановилася між розчинами, відповідає дифузійному потенціалу. Величина дифузійного потенціалу залежить від температури, концентрації і рухливостей  $K^+$  і  $A^-$ , а в цілому від іонного складу розчинів  $L_1$  і  $L_2$ . Звичайно вона не перевищує десятків мілівольтів.

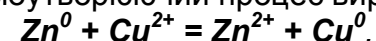
В електрохімічному ланцюзі розрізняють зовнішній і внутрішній ланцюги. Зовнішній ланцюг – це клема електродів і прилад для виміру ЕРС. Внутрішній ланцюг являє собою гальванічний елемент.

**Хімічним гальванічним елементом** називають пристрій із двох електродів, в якому хімічна енергія перетворюється в електричну. Між розчинами окремих електродів установлюють контакт за допомогою електролітичного містка, заповненого насиченим розчином КС1. Електролітичний місток забезпечує електропровідність між розчинами, але перешкоджає взаємній дифузії.

В гальванічному елементі рівноважні електроди утворюють нерівноважну систему. Причиною нерівноважності є різниця густини електронів в металах і отже їх прагнення переходити від одного металу до іншого по зовнішньому ланцюгу. Одночасно у внутрішньому ланцюзі відбувається перехід іонів. Наприклад, якщо в зовнішньому ланцюзі (рис. 4) електрони переміщуються ліворуч праворуч, то на лівому електроді відбувається реакція окислювання  $M_1 \rightarrow M_1^{z+} + z e^-$ , а на правому – реакція відновлення  $M_2^{z+} + z e^- \rightarrow M_2$ . Електрод, на якому відбувається процес окислення, в електрохімії називають анодом, електрод, на якому відбувається процес відновлення, називають катодом. Катіони у внутрішньому ланцюзі рухаються від  $M_1$  до  $M_2$ . Перенос катіонів відбувається доти, поки не створюється певне (рівноважне) для кожної температури співвідношення концентрацій (активностей) електролітів у двох розчинах. Прикладом може бути гальванічний елемент Данієля – Якобі (рис.7). Розімкнутий елемент знаходиться в загальмованому

нерівноважному стані і може перебувати в цьому стані як завгодно довго. Замикання електродів металевим провідником знімає гальмування. На цинковому електроді (електрохімічно більш активному) відбувається термодинамічно необоротний процес окислення металевого цинку, на мідному електроді – термодинамічно необоротний процес відновлення іонів міді.

Сумарний струмоутворюючий процес виражається рівнянням:



В загальному випадку анодом в гальванічному елементі є завжди той електрод, потенціал якого менше (більш негативний). На практиці іноді застосовують концентраційні гальванічні елементи, які складаються з двох однакових електродів (наприклад срібних) занурених в розчини того самого електроліту (наприклад  $AgNO_3$ ), але різних концентрацій. Джерелом електричного струму в такому елементі служить робота переносу електроліту з більш концентрованого в більш розведений розчин. В такому гальванічному елементі електрод з меншою концентрацією електроліту відіграє роль аноду, а електрод з більшою концентрацією – роль катоду.

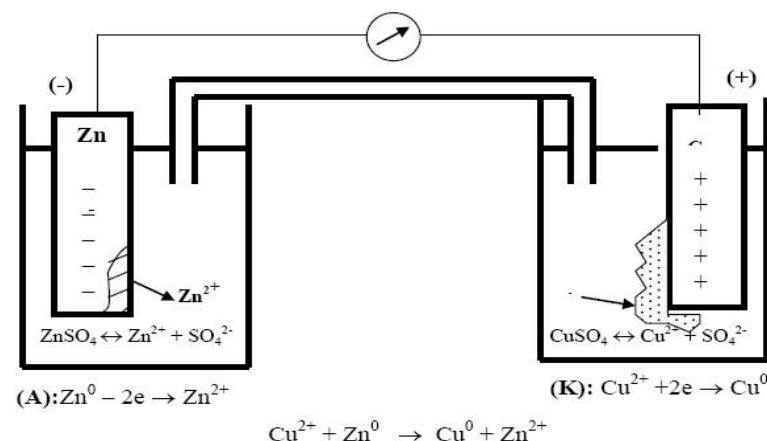
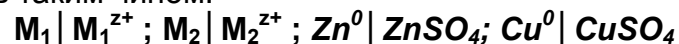


Рисунок 7. Схематичне зображення гальванічного елементу Данієля – Якобі

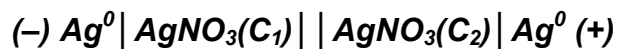
Хімічний гальванічний елемент прийнято позначати схемою:



Суцільними вертикальними лініями позначають поверхні розподілу фаз  $t - t$  і  $t - p$ , штриховими – поверхні розподілу двох розчинів (положення електролітичного містка). Електрод разом з розчином, в який він занурений, називають напівелементом. Напівелементи зображують таким чином:



При замиканні гальванічного елемента виникає ЕРС, рівна різниці потенціалів напівелементів: з потенціалу напівелемента, на якому відбувається відновлення (праворуч, позитивний електрод, катод), віднімають потенціал напівелемента, на якому відбувається окислювання (ліворуч, негативний електрод, анод). При такому записі ЕРС ланцюга буде позитивною. Тому рівняння сумарної реакції записують так, щоб у лівій частині був метал негативного електроду (наприклад,  $Zn^0 + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$ ). Концентраційний гальванічний елемент, що складається з двох срібних електродів, занурених у розчини  $AgNO_3$  різних концентрацій, зображують таким чином:



Якщо  $C_1 < C_2$ , то на лівому електроді (аноді) металеве срібло окислюється, посилаючи в розчині іони  $Ag^+$ . На правому електроді (катоді) іони  $Ag^+$  відновлюються, надаючи електроду позитивний заряд.

Якщо електрод не обмінюється іонами з розчином, то його символ розміщують в дужках. Наприклад, електрод із платини, насиченої воднем, занурений в розчин сірчаної кислоти (водневий електрод), позначають  $(Pt) H_2 | H_2SO_4$ .

В гальванічних елементах хімічні реакції на електродах відбуваються тим повільніше, чим більший опір має зовнішній ланцюг (споживач струму, вольтметр). Принципово можна замкнути електроди провідником нескінченно великого опору, і реакція буде йти нескінченно повільно, так що в кожен момент буде існувати рівновага між електродами і розчинами. Такий стан реакції є оборотним. У випадку термодинамічно оборотного процесу одержують максимальну електричну роботу. Вона дорівнює ЕРС елемента  $E$ , помноженої на перенесений заряд. Якщо під час реакції відбудеться відновлення і окислення  $z$  молів однозарядних іонів, то, за законом М. Фарадея, перенесений заряд дорівнює  $zF$ ,

де  $F$  – число Фарадея. Електрична робота в ізобарно-ізотермічному процесі відбувається за рахунок зменшення енергії Гіббса, тому

$$-\Delta G = zFE.$$

Підставивши цей вираз в рівняння Гіббса-Гельмгольца, одержують:

$$-zFE = \Delta H - T\Delta S.$$

$$\Delta G = -zFE$$

$$\Delta S = -\frac{d\Delta G}{dT} = zF \frac{dE}{dT}$$

$$-zFE = \Delta H - TzF \frac{dE}{dT},$$

$$\Delta H = -zF \left( E - T \frac{dE}{dT} \right).$$

Похідну  $dE/dT$  називають температурним коефіцієнтом ЕРС. В залежності від природи гальванічного елемента він може бути позитивним і негативним.

Для визначення константи рівноваги реакції використовують рівняння:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a.$$

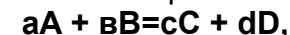
Беручи до уваги, що

$$\Delta G^0 = -zFE^0$$

де  $E^0$  – стандартна ЕРС при активностях всіх іонів у розчині, рівних одиниці, впливає:

$$\ln K_a = \frac{zFE^0}{RT}, \quad \lg K_a = \frac{zFE^0}{2,3RT}$$

Якщо активності іонів, що беруть участь в електрохімічній реакції, не дорівнюють одиниці, то для оцінки зменшення енергії Гіббса застосовують рівняння ізотерми. Наприклад, для реакції



$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{a'_C a'_D}{a'_A a'_B} - \ln K_a \right) = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a'_C a'_D}{a'_A a'_B}$$

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln \frac{a'_C a'_D}{a'_A a'_B}$$

Звідси впливає загальний вираз для ЕРС гальванічного елемента:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_c a'_d}{a'_a a'_b},$$

де  $E^0$  – стандартна ЕРС ланцюга.

Хімічну реакцію, що відбувається в елементі, можна розбити на дві сполучені реакції, що проходять в окремих напівелементах:



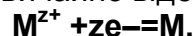
Відповідно і вирази для потенціалів окремих електродів ( $\varphi_1$  і  $\varphi_2$ ) можуть бути отримані за допомогою рівняння ізотермі:

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_c}{a'_a},$$

$$\varphi_2 = \varphi_2^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a'_d}{a'_b},$$

де  $\varphi_1^0$  і  $\varphi_2^0$  – стандартні потенціали електродів.

На металевих електродах звичайно відбуваються реакції типу



Відповідно до цієї реакції, а також з урахуванням того, що активність твердої речовини (металу) при даній температурі є сталою і дорівнює одиниці, одержують вираз для потенціалу окремого електрода, оборотного щодо катіона металу:

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_M}{a_{M^{z+}}} = \varphi_+^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$

Якщо в потенціалвизначаючому процесі беруть участь аніони, то, відповідно до реакції  $A + ze = A^{z-}$ , одержують вираз для потенціалу окремого електрода, оборотного щодо аніона:

$$\varphi_- = \varphi_-^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{відн}}} = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{відн}}}$$

(Активність окисленої форми аніона приймають за одиницю.)

Вираз для потенціалу електрода в загальній формі

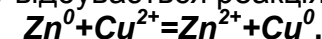
$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{відн}}} = \varphi^0 + \frac{2,303RT}{zF} \lg \frac{a_{\text{окисл}}}{a_{\text{відн}}}$$

було виведено Нернстом. В цьому рівнянні множник  $2,303RT/(zF)$

$$\frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 298}{96500 z} = \frac{0,0591}{z}$$

при  $T = 298K$ :

Рівняння Нернста показує, що потенціал електрода  $\varphi$  залежить від його природи (природа характеризується величиною стандартного потенціалу  $\varphi^0$ ), температури і активності іонів в даному розчині. Відповідно до загальних виразів рівняння для ЕРС елемента Даніеля–Якобі, в якому відбувається реакція:



можна представити в розгорнутому вигляді:

$$E = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg a_{Cu^{2+}} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 - \frac{0,0591}{2} \lg a_{Zn^{2+}}$$

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}},$$

$$E^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}^0 = \varphi_{Cu^{2+}/Cu^0}^0 - \varphi_{Zn^{2+}/Zn^0}^0.$$

У вираз для ЕРС концентраційного елемента не входить значення стандартної ЕРС  $E^0$ , тому що обидва електроди і їхні стандартні потенціали однакові:

$$E = \frac{0,0591}{z} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

Стандартний потенціал  $\varphi^0$  залежить від природи електроду і характеризує його електрохімічну активність. Для даного розчинника і даної температури величина стандартного потенціалу є сталою. Абсолютне значення  $\varphi^0$  визначити неможливо, тому що за допомогою вольтметра вимірюють тільки різницю потенціалів двох електродів. Тому для виміру  $\varphi^0$  складають елементи зі стандартного водневого електрода (СВЕ), потенціал якого умовно приймають за нуль при будь-якій температурі, і стандартного досліджуваного електрода. СВЕ зображений на рисунку 8.



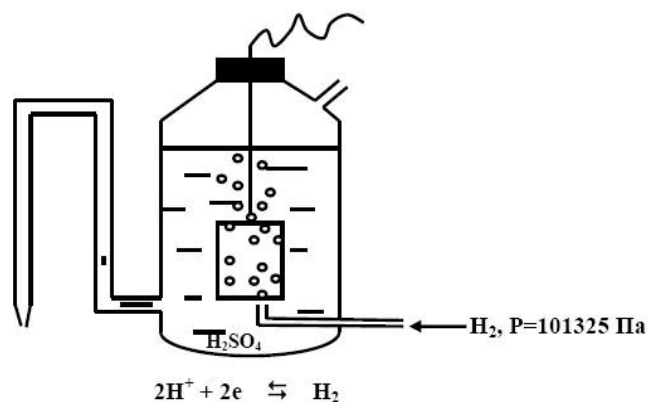


Рисунок 8. Будова стандартного водневого електроду

Він складається з платинової пластинки, зануреної в розчин сірчаної кислоти з активністю іонів водню, рівній одиниці. Платинова пластинка знаходиться під струмом газоподібного водню, який подається під тиском 101325 Па (1атм) при сталій стандартній температурі 298K.

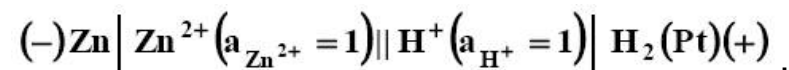
Фізичний зміст стандартного потенціалу можна встановити за допомогою рівняння:

$$\varphi_2 = \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0$$

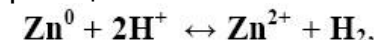
$$E = \varphi_1^0 + \varphi_{\text{конт}} \pm \varphi_{\text{дифф}}$$

Стандартний потенціал електрода містить контактний і неврахований дифузійний потенціал, тобто містить невимірні величини і тому не є абсолютним. Однак він точно визначає при стандартних умовах ( $P = 101325 \text{ Па}$  і  $T = 298\text{K}$ ) стандартну енергію Гіббса цієї окислювально-відновної реакції, що відбувається на електроді. Таким чином за **стандартний потенціал** приймають потенціал електрода з активністю іонів, рівній одиниці, при стандартних умовах, виміряний відносно стандартного водневого електрода.

Вимірявши в стандартних умовах ЕРС елемента зі СВЕ і стандартного досліджуваного електрода, одержують  $\varphi^0$  досліджуваного електрода у водневій шкалі. Наприклад, ЕДС елемента:



в якому відбувається реакція:



дорівнює:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0}^0 = -0,762\text{В}$$

Стандартний потенціал має негативний знак, якщо електрод негативний стосовно СВЕ, і має позитивний знак, якщо електрод позитивний стосовно СВЕ. Розташовані у певному порядку стандартні потенціали утворюють ряд напруг (водневу шкалу).

Якщо з напівелементів, в які входять два різних метали, скласти гальванічний елемент, то вище розташований в ряду напруг метал у порівнянні з нижче розташованим буде мати негативний потенціал і буде відігравати в такому гальванічному елементі роль анода. При відніманні з більш позитивного потенціалу більш негативного незалежно від знаків потенціалів завжди виходить позитивне значення ЕРС. Іншими словами, для розрахунку ЕРС гальванічного елемента слід користуватися формулою:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}.$$

Знаючи стандартні електродні потенціали, можна, користуючись формулою Нернста, обчислити потенціали напівелементів при будь-яких активностях потенціалвизначаючих іонів.

Оборотні електроди і складені з них оборотні елементи можуть бути розглянуті в термодинамічно оборотному (рівноважному) стані. Умовою, що визначає термодинамічну оборотність елемента, є протікання через нього нескінченно малого струму. Якщо через елемент проходить вимірний струм, то він перестає бути термодинамічно оборотним і переходить чи у хімічне джерело струму, чи в електролізер.

**Оборотно працюючі елементи** – це такі елементи, у яких після розмикання ланцюга на кожному електроді встановлюється рівновага. В оборотному елементі реакцію можна припинити, приєднавши до нього зовнішнє джерело струму з таким же значенням ЕРС, але протилежного напрямку. Якщо збільшити ЕРС

зовнішнього джерела струму на малу величину, то реакція піде в зворотному напрямку.

Якщо після розмикання ланцюга процес на електродах продовжується, а при зміні напрямку електричного струму відбуваються інші реакції, не зворотні одна одній, то елемент є необоротним. Прикладом оборотного елемента є розглянутий раніше елемент Даніеля - Якобі, в якому при зміні напрямку струму реакція  $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu^0$  змінює напрям. Електрод  $Cu^0 | CuSO_4$  є оборотним, тому що при зміні напрямку струму відбуваються реакції  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$  і  $Cu^0 - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$ . По властивостях речовин, що беруть участь у потенціалвизначаючих процесах, а також по будові всі оборотні електроди поділяють на такі групи: електроди першого і другого роду; окислювально - відновні і іонселективні.

До електродів першого роду відносять **металеві електроди**, оборотні щодо катіонів, і неметалеві, оборотні щодо аніонів. Оборотність електрода щодо тих чи інших іонів означає залежність його потенціалу від концентрації (активності) даних іонів. Прикладами металевих електродів типу  $M | M^{2+}$  є розглянуті раніше  $Zn^0 | Zn^{2+}$ ;  $Cu^0 | Cu^{2+}$ ;  $Ag^0 | Ag^+$  та ін. Електродний потенціал їх визначається рівнянням Нернста і залежить тільки від концентрації (активності) одного виду іонів металу. Прикладом металоїдного електрода, оборотного щодо аніона, може служити селеновий електрод  $Se | Se^{2-}$ .

До електродів першого роду відносять також газові електроди, які можуть бути оборотні щодо катіону чи аніону. Їх створюють за схемою: (метал) – газ – розчин. Метал в газових електродах необхідний як носій електронів і для створення поверхні, на якій відбувається реакція. Метал повинен бути інертним щодо речовин, що знаходяться в розчині. Типовим прикладом газового електрода є **водневий електрод**  $(Pt)H_2 | H^+$ . Водневий електрод може мати різну будову. Механізм виникнення потенціалу на водневому електроді практично не відрізняється від розглянутого раніше: молекулярний водень адсорбується платиною, розпадається на атоми, що окисляються. Іони, що утворилися, гідратуються молекулами води, переходять у розчин подібно тому, як вони переходять із кристалічних ґрат металу; іони водню можуть також переходити з розчину на поверхню платини, утворюючи подвійний електричний

шар з відповідним стрибком потенціалу. Потенціал водневого електрода залежить від температури, концентрації іонів водню в розчині і тиску водню на поверхні електрода. Якщо на електроді відбувається реакція:  $2H^+ + 2e^- = H_2$ , то:

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,0591 \lg \frac{a_{H^+} P_{H_2}^0}{P_{H_2}}$$

де  $P_{H_2}$  – парціальний тиск водню на поверхні електрода;

$P_{H_2}^0$  – стандартний тиск водню.

Якщо  $P_{H_2} = P_{H_2}^0$ , то

$$\varphi_{2H^+/H_2} = 0,0591 \lg a_{H^+} = -0,0591 pH$$

Отже, вимірявши величину потенціалу водневого електрода в будь-якому розчині, можна встановити його рН. Водневий електрод дає відтворені значення потенціалів. Недоліком його є велика чутливість до умов роботи: необхідний високий ступінь чистоти водню, активний стан поверхні платини, відсутність окислювачів і відновників у досліджуваному розчині.

Електроди другого роду складаються з металу, важко розчинної солі цього металу і другої сполуки, добре розчинної і з тим же аніоном, що і перша сполука. Умовна позначка таких електродів  $M | MA | A^{z-}$ . Представниками електродів другого роду є хлорсрібний і каломельний електроди. Завдяки простоті виготовлення і відмінної відтворюваності потенціалу їх широко застосовують як електроди порівняння при складанні різноманітних гальванічних елементів, а також замість СВЕ при визначенні потенціалів інших електродів.

**Хлорсрібний електрод**  $Ag | AgCl | KCl$  (рис.9) являє собою срібний дріт, покритий шаром  $AgCl$ , занурений в насичений розчин  $KCl$ , що знаходиться в посудині з мікроотвором для контакту з досліджуванним розчином.

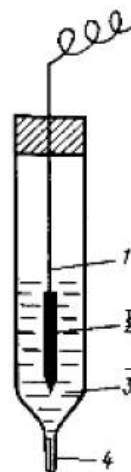
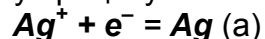


Рисунок 9. Хлорсрібний електрод:

1 – срібний дріт; 2 – шар  $AgCl$ ; 3 – розчин  $KCl$ ; 4 – мікроотвір

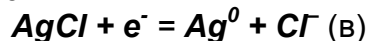
Основному хімічному процесу:



є супутньою реакція розчинення чи осадження солі  $AgCl$ :



Сумарний процес:



визначає вид рівняння для розрахунку потенціалу електроду, оборотного щодо аніона:

$$\varphi_{AgCl, Ag^0 / Cl^-} = \varphi_{AgCl, Ag^0 / Cl^-}^0 - 0,0591 \lg a_{Cl^-}$$

Щоб з'ясувати фізичний зміст стандартного потенціалу хлорсрібного електроду, необхідно розглянути цей електрод другого роду як електрод першого роду, оборотний щодо катіонів, тобто як срібний електрод, оборотний щодо іонів срібла. В цьому випадку:

$$\varphi_{Ag^+ / Ag^0} = \varphi_{Ag^+ / Ag^0}^0 + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^0}} = \varphi_{Ag^+ / Ag^0}^0 + 0,0591 \lg a_{Ag^+},$$

де  $Ag_a^0 = 1$ . Оскільки активності катіонів і аніонів важкорозчинної солі  $AgCl$  у насиченому розчині пов'язані добутком розчинності:

$$a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = DP_{AgCl},$$

то зміна активності катіонів спричиняє зміну активності аніонів. Вираз для потенціалу електроду, оборотного щодо іона хлору:

$$\varphi_{Ag^+ / Ag^0} = \varphi_{Ag^+ / Ag^0}^0 + 0,0591 \lg DP_{AgCl} - 0,0591 \lg a_{Cl^-}$$

Хлорсрібний електрод є оборотним щодо хлорид-іона. В присутності значної кількості хлорид - іонів, отриманих при дисоціації  $KCl$ , рівновага (б) сильно зміщена вліво, концентрація іонів  $Ag^+$  стає дуже малою, а концентрацію іонів  $Cl^-$  можна вважати однаковою з концентрацією розчиненого  $KCl$ . Потенціал хлорсрібного електроду з насиченим розчином  $KCl$  дорівнює +0,222 В при 25 °С.

**Каломельний електрод**  $(Pt)Hg^0 | Hg_2Cl_2 | KCl$  (рис.10) являє собою суміш рідкої ртуті  $Hg^0$  і каломелі  $Hg_2Cl_2$ , поміщену в посудину, до дна якої занурено платиновий дріт, приварений до мідного провідника.

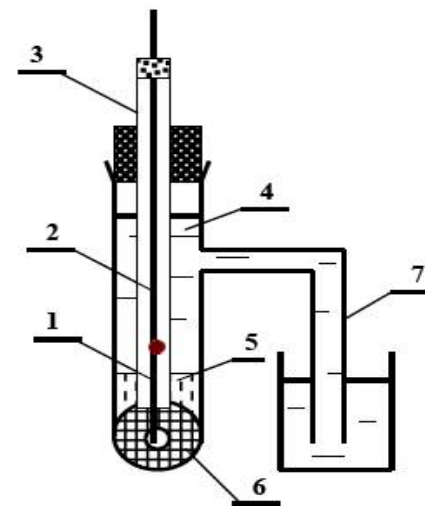
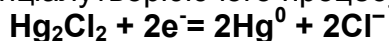


Рисунок 10. Каломельний електрод:

1 – платина; 2 – мідний дріт; 3 – скляна трубка; 4 – розчин  $KCl$ ; 5 – паста  $Hg_2Cl_2$ ; 6 – ртуть; 7 – електролітичний місток

З метою ізоляції на мідний дріт надягають скляну трубочку, у який дріт закріплюють нерухомо. Платина в каломельному електроді служить носієм електронів. В посудину наливають ртуть

так, щоб платина була нею покрита. На ртуть поміщають пасту, отриману розтиранням ртуті з каломелью у насиченому розчині  $KCl$ , а потім насичений розчин  $KCl$ . Посудину закривають пробкою. У відповідності до потенціалутворюючого процесу:



вираз для потенціалу каломельного електрода має вигляд:

$$\varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0 / Cl^-} = \varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0 / Cl^-}^0 - 0,0591 \lg a_{Cl^-}$$

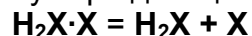
Міркування щодо фізичного змісту  $\varphi_{Hg_2Cl_2, Hg^0 / Cl^-}^0$  і залежності потенціалу електрода від концентрації хлорид-іонів аналогічні міркуванням для хлор-срібного електрода. Потенціал каломельного електрода з насиченим розчином  $KCl$  дорівнює  $+0,242$  В при  $25^\circ C$ .

Оскільки всі потенціалутворюючі процеси відбуваються за участю електронів, кожен електрод може бути названий окисно – відновним (редокс-електродом). Однак окисно - відновними умовилися називати такі електроди, метал яких не приймає участі в окисно - відновній реакції, а є тільки носієм електронів, процес же окислювання - відновлення відбувається між іонами, що знаходяться в розчині. Схему електрода і рівняння потенціалутворюючого процесу записують у вигляді:



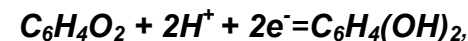
де  $Ox$  і  $Red$  – умовні позначення окисленої і відновленої форм речовини ( $Fe^{3+}$  і  $Fe^{2+}$ ;  $Sn^{4+}$  і  $Sn^{2+}$ ). Звідси з'явилася назва редокс - електроди. Найбільш широко застосовуваним редокс - електродом є хінгідронний електрод.

**Хінгідронний електрод**  $Pt | C_6H_4O_2, C_6H_4(OH)_2, H^+$  чи  $(Pt) | X, H_2X, H^+$  складається з платинової пластинки (чи дроту), зануреної в насичений розчин хінгідрону. Останній являє собою комплексну сполуку, утворену з хінону  $C_6H_4O_2$  ( $X$ ) і його відновлені форми  $C_6H_4(OH)_2(H_2X)$  – гідрохінону. При дисоціації хінгідрону:



утворюється еквімолекулярна суміш хінону і гідрохінону. Хінгідрон важко розчиняється в воді і у кислих розчинах, тому легко утворюється насичений розчин. Досить додати  $0,1 - 0,2$  мг на  $20$  мл досліджуваного розчину.

На хінгідронному електроді відбувається реакція:



якій відповідає вираз для потенціалу:

$$\varphi_{X, H_2X, H^+} = \varphi_{X, H_2X, H^+}^0 + \frac{0,0591}{2} \lg \frac{a_X a_{H^+}^2}{a_{H_2X}}$$

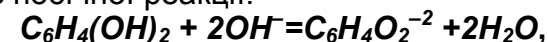
Якщо прийняти, що коефіцієнти активності хінону і гідрохінону однакові, то активності хінону і гідрохінону будуть однакові. У зв'язку з цим рівняння спрощується:

$$\varphi_{X, H_2X, H^+} = \varphi_{X, H_2X, H^+}^0 + 0,0591 \lg a_{H^+} = \varphi_{X, H_2X, H^+}^0 - 0,0591 \lg pH$$

Стандартним потенціалом хінгідронного електрода називають потенціал електрода з:

$$a_X = a_{H_2X} = a_{H^+} = 1$$

Стандартний потенціал хінгідронного електрода дорівнює  $0,699$  В при  $25^\circ C$ . В кислому середовищі реакція відновлення хінону зміщується вправо і має позитивний знак. В лужному середовищі зазначена реакція йде в зворотному напрямку і має негативний знак. При  $pH > 8$  хінгідронний електрод застосовувати неможливо через наявність побічної реакції:

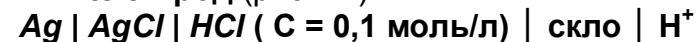


що порушує еквімолекулярність між  $H_2X$  і  $X$ .

Хінгідронний електрод дуже зручний у застосуванні завдяки простоті будови і стійкості потенціалу, однак він має недолік: його не можна застосовувати для дослідження лужних розчинів і в присутності сторонніх окислювачів і відновників.

До **іонообмінних** відносять такі електроди, що складаються з двох фаз: іоніту і розчину, а потенціал на межі розділу фаз виникає за рахунок іонообмінного процесу, в результаті якого поверхні іоніту і розчину здобувають електричні заряди протилежного знаку. Іоніти володіють підвищеною вибірковою здатністю стосовно певного виду іонів, що знаходяться в розчині, тому електроди називають також іонселективними. Відомі іонселективні електроди, оборотні щодо іонів натрію, калію, кальцію, і ін.

**Скляний електрод** (рис. 11):



є найважливішим представником іонообмінних (іонселективних) електродів. Він являє собою тонкостінну кульку зі спеціального сорту струмопровідного скла, яка наповнена розчином  $HCl$  концентрації 0,1 моль/л. В розчин  $HCl$  занурений допоміжний хлорсрібний електрод, він служить зовнішнім виводом до одному з полюсів приладу для виміру потенціалу. Скляний електрод занурюють у досліджуваний розчин з невідомою концентрацією певних іонів, в який занурюють також електрод порівняння (хлорсрібний чи каломельний). Електрод порівняння приєднують до іншого полюсу приладу. Таким чином, гальванічний елемент, в якому один з електродів скляний, включає два електроди порівняння (внутрішній і зовнішній).

Застосування скляного електрода засноване на тім, що катіони  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ , що містяться в структурі скла, можуть обмінюватися з катіонами розчину ( $H^+$ ), в той час як аніони, що складають міцну основу скла, в обміні з аніонами розчину брати участь не можуть. Обмін катіонів між склом і розчином відбувається відповідно до рівноважних відносин їхніх концентрацій у склі і розчині, що характеризуються коефіцієнтами розподілу. Наприклад, якщо обмінюється іон  $Na^+$  скла на іон  $H^+$  розчину, то коефіцієнти розподілу іонів  $H^+$  і  $Na^+$  відповідно дорівнюють:

$$K_{H^+} = \frac{a_{H^+}^p}{a_{H^+}^c} \quad K_{Na^+} = \frac{a_{Na^+}^p}{a_{Na^+}^c}$$

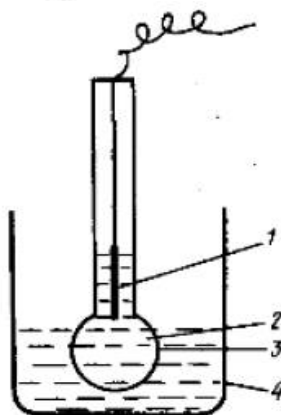


Рисунок 11. Скляний електрод:

- 1 – внутрішній електрод; 2 – внутрішній розчин – 0,1М розчин  $HCl$ ;  
3 – скляна мембрана; 4 – посудина з розчином, що досліджується

Оскільки сума активностей катіонів у склі стала, то:

$$\frac{a_{H^+}^p}{a_{H^+}^c} = \frac{K_{об} a_{Na^+}^p + a_{H^+}^p}{const}$$

Відношення є мірою неоднакового розподілу іонів водню між склом і розчином, тому кількісно характеризує величину стрибка потенціалу на межі розподілу фаз скло – розчин:

$$\varphi_{ст} = \varphi_{ск}^0 + 0,0591 \lg \frac{a_{H^+}^p}{a_{H^+}^c},$$

$$\varphi_{ск} = const + 0,0591 \lg (a_{H^+}^p + K_{об} a_{Na^+}^p).$$

де  $\varphi_{ск}^0$  – умовна величина, яку не можна ототожнювати зі стандартним потенціалом електроду, але яка характеризує специфічні властивості скляного електрода, виготовленого з даного сорту скла.

Константа обміну  $K_{об}$  – дуже мала величина ( $10^{-10} - 10^{-14}$ ), тому:

$$a_{H^+}^p \gg K_{об} a_{Na^+}^p$$

Звідси впливає остаточний вираз для потенціалу скляного електроду:

$$\varphi_{ск} = const + 0,0591 \lg a_{H^+}$$

Як видно, потенціал скляного електрода однозначно залежить від концентрації іонів водню в розчині, що досліджується. Щоб скло електрода функціонувало як рН-електрод, воно повинно бути гідратоване. Гідратування здійснюють шляхом витримування електроду протягом кількох годин у воді, а потім у 0,1М розчині  $HCl$ . Під час гідратації адсорбується близько 50 мг води на  $1 \text{ см}^3$  скла. При наступному витримуванні електрода в розчині  $HCl$  гідратоване скло легко обмінює однозарядні катіони на іони водню. В підсумку на зовнішній поверхні скляної кульки створюється насичений шар адсорбованих іонів водню, що створюють певний і сталий заряд.

Його можна виміряти завдяки наявності електрода порівняння. При зануренні скляного електрода в досліджуваний розчин, що містить іони водню, досить швидко (протягом 1 – 2 хвилини) встановлюється рівноважний стрибок потенціалу. Умовою рівноваги між іонами водню на поверхні скла і у розчині є рівність хімічних потенціалів  $\mu_{\text{H}^+}^{\text{с}} \text{ і } \mu_{\text{H}^+}^{\text{р}}$ . Звичайний скляний електрод з товщиною скляної кульки 0,03 – 0,1 мм має великий опір (до 500 МОм), тому що скло – малопровідний матеріал. Тому якщо один з електродів скляний, то для виміру ЕРС застосовують спеціальні рН-метри з великим внутрішнім опором, що дозволяє практично цілком виключити з вимірюваної ЕРС падіння напруги в склі. Необхідність застосування спеціальних рН-метрів є одним з недоліків скляного електрода. До числа інших недоліків відноситься обмеження в застосуванні скляного електрода для дослідження сильнолужних розчинів.

Межа застосування скляного електрода, тобто прямолінійна залежність потенціалу від рН розчину, залежить від сорту скла, тому що від нього залежить величина  $K_{\text{об}}$ . Звичайно скляний електрод застосовують для дослідження розчинів, що мають інтервал значень рН від 1 до 12. Недоліком скляного електрода є і те, що для одержання точних і правильних результатів необхідне його калібрування по буферних розчинах з відомими значеннями рН. Переваги скляного електрода полягають в тому, що при вимірі розчинів не вводяться сторонні речовини (водень чи хінгідрон), потенціал не залежить від присутності окислювачів чи відновників, рівноважний потенціал встановлюється швидко, електрод не отруюється і придатний для дослідження мутних і забарвлених розчинів.

За принципом застосування електроди поділяють на індикаторні й електроди порівняння. **Індикаторними** називають електроди, потенціал яких однозначно міняється зі зміною концентрації обумовлених іонів (наприклад, електроди  $\text{Ag}^0 | \text{Ag}^+$ ;  $\text{Cu}^0 | \text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Zn}^0 | \text{Zn}^{2+}$ ;  $(\text{Pt})\text{H}_2 | \text{H}^+$ ;  $\text{Pt} | \text{X}, \text{H}_2\text{X}, \text{H}^+$  і ін.). Електродами порівняння називають такі електроди, потенціал яких відомий, точно відтворюваний і не залежить від концентрації обумовлених іонів, тобто залишається сталим під час вимірів. До електродів

порівняння відносять стандартний водневий електрод, хлорсрібний і каломельний електроди.

Вимірювання ЕРС гальванічного елемента виконують за умови відсутності струму в ланцюзі. Якщо дозволити струму проходити через зовнішній ланцюг, то усередині елемента буде проходити реакція, в результаті якої концентрації іонів змінюються, а тому змінюється ЕРС. Отже, ЕРС елемента повинна вимірюватися при сталому складі розчину. Для її виміру використовують високоомний вольтметр. Завдяки великому внутрішньому опору вольтметра через нього проходить мізерно малий струм, тому система практично не змінюється і знаходиться в термодинамічній рівновазі. Однак найбільше застосування на практиці знайшов компенсаційний метод виміру ЕРС. Він заснований на включенні в зовнішній ланцюг джерела струму, що може зрівноважити (компенсувати) ЕРС досліджуваного елемента.

Принципова компенсаційна схема виміру ЕРС представлена на рисунку 12. Припустимо, що від акумулятора 1 на реохорд АВ з великим опором подають напругу (2 – 4 В). Рухливий контакт 2 дозволяє брати від акумулятора різні значення напруги. За допомогою перемикача струму (ключ 3) в ланцюг вмикають нормальний елемент Вестона з відомим значенням ЕРС ( $E_{\text{н}} = 1,018 \text{ В}$  при 298 К). Його підключають таким чином, щоб струм від елемента Вестона йшов назустріч струму акумулятора, тобто однойменними полюсами. Пересуваючи контакт 2 реохорда АВ, знаходять таке положення, при якому падіння напруги на ділянці АС дорівнює ЕРС елемента Вестона.

При цьому стрілка гальванометра 4 не повинна відхилитися від нуля. В такому положенні струму у ланцюзі нема, як і при розімкнутих контактах. Однак при розімкнутих контактах система далека від рівноваги, а в описаному стані елемент знаходиться в рівновазі внаслідок рівності напруги акумулятора протилежно спрямованому падінню напруги на ділянці АС. В стані рівноваги падіння напруги на ділянці АС дорівнює ЕРС елемента Вестона (рис.13). Це дозволяє визначити ціну поділки реохорда:  $E_{\text{н}}/\text{АС}$  (В/м). Потім за допомогою перемикача 3 замість елемента Вестона вмикають в такий же спосіб досліджуваний елемент, ЕРС якого ( $E_{\text{х}}$ ) необхідно виміряти.

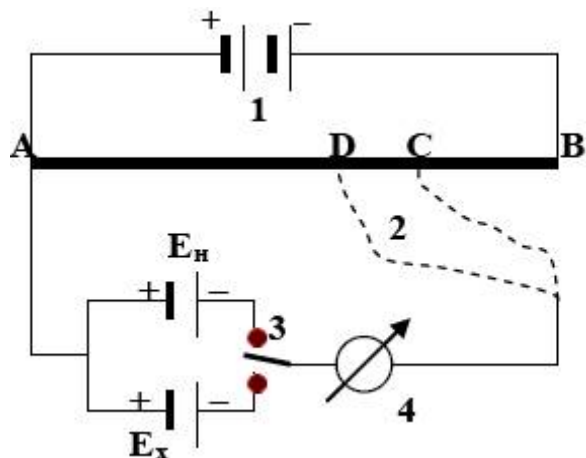


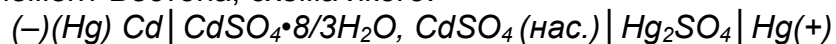
Рисунок 12. Компенсаційна схема вимірювання ЕРС:  
1 – акумулятор; 2 – рухомий контакт; 3 – перемикач; 4 – гальванометр

Пересувають контакт 2 і знаходять положення, при якому падіння напруги на ділянці AD дорівнює  $E_x$ . При цьому стрілка гальванометра також не повинна відхилитися від нуля. В цьому положенні елемент знаходиться в рівновазі внаслідок рівності напруги акумулятора протилежно спрямованому падінню напруги на ділянці AD. У зазначеному стані рівноваги:

$$E_x = \frac{E_H}{AC} AD$$

Компенсаційна схема виміру ЕРС лежить в основі високоомних потенціометрів типу Р-307, що випускаються промисловістю. Для виміру ЕРС елементів, у яких одним з електродів є скляний електрод, застосовують електронні потенціометри, що одержали назву рН-метрів (наприклад, рН-метр – мілівольтметр рН-121: рН-340, рН-673М та ін.).

Елемент Вестона, схема якого:



являє собою гальванічний елемент, що складається з двох електродів другого роду з точно відомим значенням ЕРС ( $E_H = 1,018$  В при  $25^\circ\text{C}$ ). Негативний електрод складається з амальгами кадмію (розчину кадмію в ртуті), що знаходиться в насиченому розчині

$\text{CdSO}_4$ , у якому міститься кристалогідрат  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ . Позитивним електродом є ртутносульфатний електрод, подібний до каломельного електрода. Він являє собою пасту з ртуті і малорозчинної солі  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , над якою знаходяться кристали  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ .

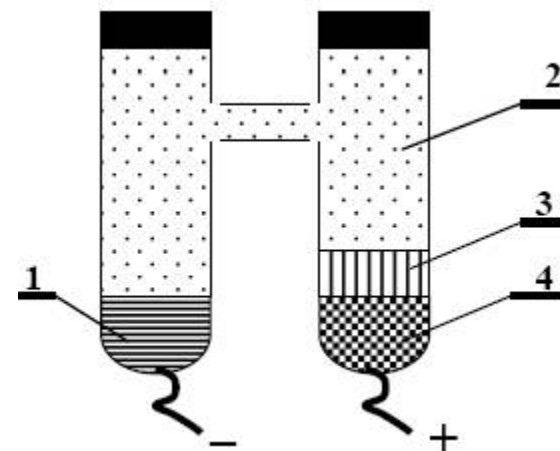
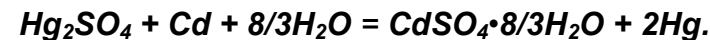


Рисунок 13. Нормальний елемент Вестона:  
1 – амальгама кадмію; 2 – насичений розчин  $\text{CdSO}_4$ ; 3 – кристали  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ; 4 – паста з ртуті та  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$

Для забезпечення контакту з вводом під пастою розміщують ртуть. На негативному і позитивному електродах відбуваються реакції:



Сумарний процес в елементі Вестона представляється рівнянням:



Оскільки ртуть знаходиться в контакті зі своєю малорозчинною сіллю  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (ДР =  $6,3 \cdot 10^{-7}$ ), а кадмій – з кристалами  $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ , то потенціали електродів під час роботи елементу практично не змінюються. Це забезпечує стабільність ЕРС елемента. Вона зберігається тривалий час, якщо елемент використовують тільки для короточасних вимірів.

### Експериментальна частина

#### Визначення швидкості корозії металів при високій температурі

Жаростійкість характеризує стійкість металів проти хімічної корозії при високих температурах і залежить від властивостей утворених на поверхні металів оксидів. Якщо окалина осипається з поверхні, то доступ газів до металу вільний і корозія продовжується. Міцна плівка оксидів зупиняє подальше руйнування металів. Швидкість газової корозії визначають по зміні маси зразка. Її відносять до одиниці поверхні зразка і до певного проміжку часу. Тому показник зміни маси ( $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год.})$ ) може мати позитивне і негативне значення:

$$K_m^+ = \Delta m^+ / T; \quad K_m^- = \Delta m^- / T,$$

де  $\Delta m^+$  - питоме збільшення,  $\text{г}/\text{м}^2$ ;

T - час, год.;

$\Delta m^-$  - питоме зменшення маси зразка,  $\text{г}/\text{м}^2$

**Обладнання і матеріали:** муфельна піч, аналітичні ваги, ніхромовий дріт, вогнетривкі тиглі з кришкою, зразки металів (сталь, чавун, залізо, мідь, нікель, сплави) розміром  $30 \times 20 \times 2$  мм або  $20 \times 10 \times 1$  мм; зразки металевих пластинок (мідь, залізо, сталь) з отвором діаметром 2-3 мм у верхній частині (рис.14).

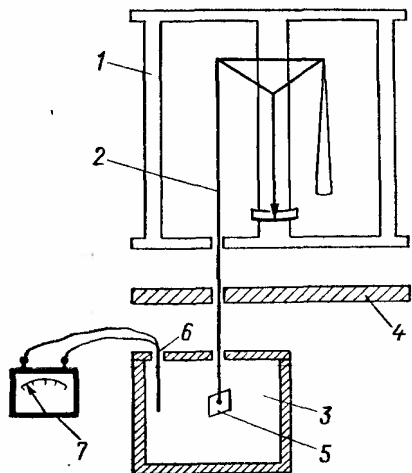


Рисунок.14. Установка для визначення швидкості корозії металів при високій температурі:

1- аналітичні ваги, 2 - ніхромовий дріт, 3- муфельна піч, 4- теплоізолюючий екран, 5 - зразок металевої пластинки, 6 - термopара, 7 - терморегулятор

**Хід роботи.** Перед проведенням досліду металеву пластинку обробляють наждаком, ретельно знежирюють органічним розчинником, промивають водою і проводять виміри, не торкаючись руками поверхні, штангенциркулем з точністю  $\pm 0,1$  мм. Для знежирювання можна використовувати ацетон або бензин. Знежирювання можна вважати завершеним, якщо при промиванні водою уся поверхня зразка змочується рівномірно.

Установка складається із аналітичних ваг, ліву тарілку яких замінено ніхромовим дротом з вантажем, які урівноважують коромисла ваг, і тигельної вертикальної електропечі з кришкою. Між вагами і піччю, що встановлюються одні над одною, знаходиться теплоізолюючий екран. Ніхромовий дріт пропускається крізь постамент ваг, теплоізолюючий екран і кришку в піч.

Для проведення роботи нагрівають піч до заданої температури, зважують зразок з точністю до  $0,0005$  г і опускають в піч на ніхромовому дроті так, щоб він не торкався кришки, а зразок - стінок печі. Зразок випробовують впродовж  $0,75-1$  год. і за цей час регулярно, з інтервалами  $10$  хв. зважують. Проводять роботу при температурах  $873$ ,  $973$  і  $1073$  К. Результати досліду оформляють у вигляді графіків залежності збільшення ваги від часу досліду при даній температурі і заповнюють таблицю:

№ досліду	Матеріал зразка	Температура, К	Тривалість досліду, год.	Розмір зразка, мм	Площа поверхні зразка, $\text{м}^2$	Маса тиглю, г	Маса зразка, г		Показник, $\text{г}/(\text{м}^2 \times \text{год.})$
							до досліду	після досліду	

Робота дозволяє випробовувати 3-4 зразки одночасно при 3-4 різних температурах. Зразки кладуть у попередньо прожарені до постійної ваги тиглі, які без кришок переносять у піч і витримують при незмінній температурі  $0,75-1$  год. Закривають кришкою і охолоджують на керамічній підставці, а потім в екзикаторі над



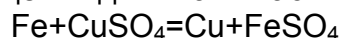


### Окисдування сталі

Окисдування чорних металів – це процес утворення на поверхні металів оксидної плівки, що захищає їх від корозії. Її можна отримати як електрохімічно (анодним) окисленням в електролітах, так і в результаті обробки сталі лужним розчином при підвищеній температурі. Захисні властивості таких плівок слабкі, тому для їх покращення окисдовані вироби змащують тонким шаром жиру або покривають лаком.

**Реактиви і обладнання:** лужний розчин (натрій гідроксиду 700 г, натрій нітриту 200 г, натрій нітрату 20 г на 1 л води); залізна баня; сталінні пластинки розміром 30×20×2 мм або 20×10×1 мм.

**Хід роботи.** Три зразки сталі знежирюють і травлять 30 секунд в розчині соляної кислоти (15%), промивають водою і швидко переносять в залізну баню з лужними розчином, нагрітим до 410-415 К. Ця температура підтримується впродовж дослідів, який триває 30-45 хв. Усі роботи з гарячим лугом слід проводити акуратно, в захисних окулярах або масці і гумових рукавицях. Вкінці дослідів вимикають обігрів, виймають зразки, ретельно промивають холодною проточною водою і сушать фільтрувальним папером. Один зразок змащують вазеліном, з іншими зразками проводять досліді: на мідному дроті опускають на 3 хв. в 10% розчин Купрум (II) сульфату для визначення пористості оксидної плівки. У відкритих порах і на слабо захищених ділянках пластини з'являється мідь:



Зразок виймають, промивають холодною водою і висушують фільтрувальним папером. Для визначення пористості рахують число пор на довільно вибраній одній або двох ділянках поверхні зразка площею 1 см<sup>2</sup>. Результати записують у лабораторний зошит.

### Пасивація заліза

Утворення на поверхні металу захисної плівки оксиду підвищує його корозійну стійкість. Цей процес називається пасивація металів і відбувається він під впливом окисників або окисних процесів, пов'язаних з анодною поляризацією.

**Реактиви і обладнання:** розчин азотної кислоти (20-60%); стакани на 100-150 мл (5 шт.); сталінні пластинки розміром 30×20×2 мм.

**Хід роботи.** Знежирити зразки. Один зразок послідовно занурюють в стакани, заповнені розчинами кислоти, переміщуючи пластинку із стакану в стакан після 20 с витримки. Дослід починають з найменшої концентрації кислоти і спостерігають за розчиненням зразка по виділеним бульбашкам газу. Припинення виділення бульбашок свідчить про утворення оксидної плівки і настання пасивності. Відмічають концентрацію кислоти, при якій настає цей момент. Після цього витримують зразок кілька хвилин в стакані з розчином азотної кислоти (60%) і починають переміщувати зразок у зворотному напрямі для визначення стійкості пасивуючої плівки на поверхні металу (відмічають концентрацію кислоти при якій починають виділятися бульбашки газу). Якщо плівка зберігається до найменшої концентрації кислоти, то депасивацію зразка проводять, опускаючи в розчин непасивований зразок металу, притискаючи його до дослідного. Виймають із розчину зразок активного металу і спостерігають за поведінкою дослідного. Результати записують у вигляді таблиці:

№ дослідів	Концентрація азотної кислоти, %	Тривалість витримки в розчині, с	Результати спостережень

### Гальванічне нанесення захисної плівки

**Хід роботи.** Нікелювання – широко розповсюджений спосіб нанесення декоративного покриття на метали, яке надає виробу стійкості до органічних кислот і лугів за будь яких умов експлуатації.

В пристрої (рис.14) процес провести при 323 К, рН 4,5-5,5, при постійному перемішуванні.

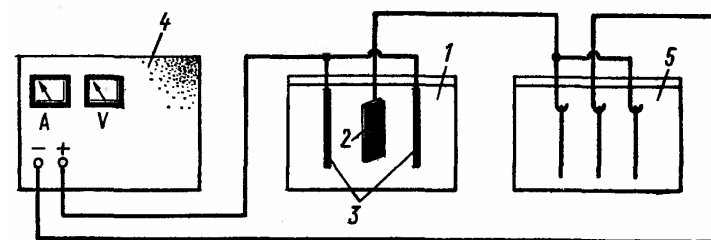


Рисунок 16. Схема установки нікелювання:  
1- електролізер з залізною пластинкою (катод); 2- зразок для нікелювання; 3- аноди із нікелю; 4-стабілізатор напруги; 5- кулонометр

Пластинку для нікелювання очистити від оксидної плівки, знежирити в органічному розчиннику, ретельно промити водою і впродовж 5-10 хв. витримати в розчині 15% сульфатної кислоти, 10-15 % хлоридної кислоти, 75-85 % води. Промити дистильованою водою і висушити фільтрувальним папером. Густина струму 0,01 А/см<sup>2</sup>. Тривалість електролізу 0,75-1 год. Струм вимикають, електроди промивають дистильованою водою, висушують фільтрувальним папером і зважують.

Склад електроліту:

Речовини	Для матового нікелювання, г/л	Для блискучого покриття, г/л
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250	250
$Na_2SO_4$	50	
$NaCl$	10-15	15
$H_3BO_3$	20-25	20-25
2-бутин-1,4-діол (100%) або паратолуолсульфамід		0,2
$C_7H_4O_2NS$		2,0

Вихід за струмом обчислюють за показами амперметра за збільшенням маси катоду (1,09 г/(А×год.) – електрохімічний еквівалент нікелю), а товщину шару нікелю розраховують за формулою:

$$\delta = k / \rho i_k t \eta 10^5,$$

де  $\delta$  – товщина покриття, мкм;

$k$  – електрохімічний еквівалент осадженого металу, г/(А×год);

$\rho$  – густина металу, кг/м<sup>3</sup>;

$i_k$  – катодна густина струму, А/дм<sup>2</sup>;

$t$  – тривалість електролізу, год.;

$\eta$  – вихід за струмом, %.

Результати дослідів записати в таблицю:

№ досліду	Сила струму, А	Напруга, В	Маса залізної пластинки, г	Збільшення ваги, г	Маса мідного катоду, г	Збільшення ваги, г	Тривалість дослідів, год.

## Контрольні питання

1. Типи корозії металів.
2. Швидкість корозії металів і методи її визначення.
3. Визначення хімічної і електрохімічної корозії.
4. Способи нанесення захисних плівок.
5. Нікелювання і хромування.
6. Оксидування, фосфатування і пасивування металів.

## Електрохімічні джерела струму (елементи)

Електрохімічні джерела струму – це пристрої, які дають можливість здійснювати безпосереднє перетворення хімічної енергії в електричну. На основі різних окисно-відновних процесів можна побудувати велику кількість електрохімічних джерел струму. Але практику задовольняє лише обмежена кількість електрохімічних систем. До них ставляться вимоги:

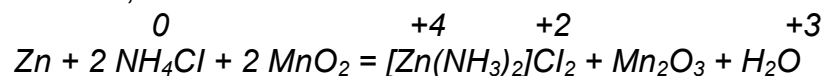
1. Максимально можлива величина ЕРС, яку можна розрахувати за законами електрохімічної термодинаміки.
2. Велика питома ємність джерел струму, тобто великий запас електрики в розрахунку на одиницю маси та об'єму.
3. Максимально велика питома потужність, або максимальна велика кількість енергії, що віддається за одиницю часу одиницею маси або об'єму джерела струму. Найважливішим фактором, що визначає цю величину, є поверхня дотику матеріалу електрода з розчином електроліту. Тому дуже часто використовують губчасті або пористі електроди з великими поверхнями.
4. Максимально низький саморозряд. Саморозрядом називають втрату ємності джерелом струму при розімкнутому ланцюгу.

Електрохімічні джерела струму поділяють на три групи – первинні, вторинні (акумулятори) та паливні елементи (електрохімічні генератори). Найбільш поширеним прикладом первинних джерел струму з твердим деполяризатором є елемент Лекланше:



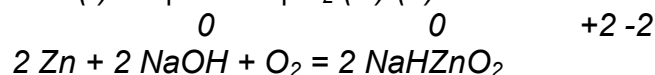
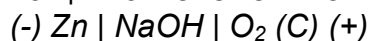
Негативним електродом у такому елементі є цинк, а електролітом – хлорид амонію. Якщо такий електрод підключити в парі до більш позитивного електрода, цинк буде розчинятись. Як катод в елементі

Лекланше використовують вугільні електроди з твердим окисником – мангану (IV) оксидом  $MnO_2$ . Сумарний процес, що відбувається в цьому елементі, можна записати схемою:

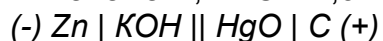


ЕРС такого елемента дорівнює 1,5 В – 1,8 В.

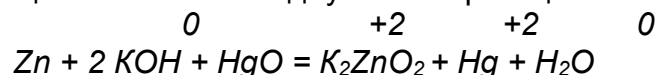
Поширені повітряно-цинкові елементи з ЕРС 1,5 В.



Достатньо висока питома потужність, незначний саморозряд має цинковий-окисно-ртутний елемент, ЕРС = 1,3 В:



Під час роботи цього елемента відбувається реакція:



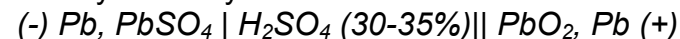
Окисно-ртутні елементи використовують як джерело живлення апаратури космічних кораблів.

Через незворотність електродних процесів первинні джерела струму стають непридатними після використання речовин, що беруть участь у електродних процесах.

**Вторинні джерела струму – акумулятори.** Це гальванічні елементи, які на основі зворотних електрохімічних реакцій здатні багаторазово накопичувати електричну енергію і віддавати її для використання. Речовини, що використані в процесі електродних реакцій для вироблення електричної енергії, повинні регенеруватися при пропусканні через розряджений акумулятор електричного струму необхідної напруги від зовнішнього джерела електричної енергії. Напрявлення струму всередині акумулятора під час зарядки буде зворотним тому, що було під час розряду; на негативно зарядженому електроді реакція окиснення змінюється реакцією відновлення, а на позитивно зарядженому – реакція відновлення замінюється реакцією окиснення. Отже, в акумуляторах запас хімічної енергії, витраченої на одержання електричного струму під час розрядки, поновлюється під час його зарядки.

На практиці найбільш поширені кислотні (свинцевий) на лужні (залізо-нікелевий, кадмієво-нікелевий, срібно-цинковий) акумулятори.

У зарядженому стані свинцевий кислотний акумулятор являє собою гальванічну систему:



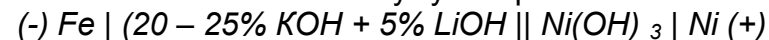
Сумарне рівняння електродних процесів:

розрядка



зарядка ЕРС акумулятора =  $E^\circ PbO_2/PbSO_4 - E^\circ PbSO_4/Pb = 1,68 - (-0,36) = 2,04$  В. Головним недоліком свинцевого акумулятора є невелика питома ємність (на одиницю маси) і порівняно невеликий строк роботи.

Основою залізо-нікелевого акумулятора є гальванічна система:



Сумарне рівняння електродних процесів у залізо-нікелевому акумуляторі:

розрядка

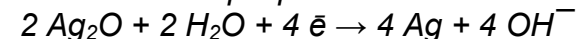


Зарядка ЕРС цього акумулятора становить 1,3 В.

Особливий інтерес становлять срібно-цинкові акумулятори як джерела струму з високою питомою потужністю і питомою ємністю 60 – 100 Вт·год. В цих акумуляторах використовуються електроди з цинку та оксиду Аргентуму в суміші з пероксидом Аргентуму у водному розчині  $KOH$ :



розрядка



зарядка ЕРС срібно-цинкового акумулятора становить 1,5 – 1,6 В.

На сьогоднішній день основним джерелом енергії, в тому числі й електричної, є хімічна енергія різних видів палива, в першу чергу вугілля, нафти, природного газу. Спочатку ця енергія перетворюється на тепло під час згоряння палива, далі – в механічну роботу двигуна і тільки після цього - в електричний струм. На кожному такому проміжному етапі втрачається значна кількість енергії. **Паливний елемент** – це різновидність гальванічного елемента, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції горіння

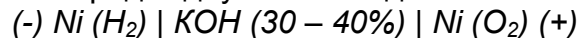
палива перетворюється на електричну за електрохімічним механізмом.

Від звичайних гальванічних елементів паливний елемент відрізняється безперервним режимом роботи, тому що паливо і окисник в елемент подаються поступово у міру їх використання. Одночасно і також безперервно вилучають продукти реакції.

У паливному елементі відсутня термодинамічно не вигідна стадія перетворення теплової енергії у механічну, яка пов'язана із великими втратами корисної енергії. Тому коефіцієнт корисної дії паливного елемента становить 50 – 80%. Паливні елементи мають велику потужність на одиницю маси і об'єму, працюють безшумно, екологічно чисто.

Як окисник в паливних елементах використовують повітря або кисень у зрідженому стані, дуже рідко – хлор, бром. Як паливо найчастіше використовують газоподібні і рідкі речовини – водень, оксид Карбону (II), метан, етан, пропан, бутан, етилен, ацетилен, гідразин, нижчі спирти, формальдегід. Функції електролітів у паливних елементах виконують водні розчини лугів і кислот, розплавлені солі або гідроксиди металів.

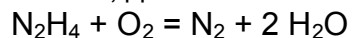
На практиці найчастіше зустрічається воднево-кисневий паливний елемент. У герметичний посуд вміщено два пористих металевих (найчастіше нікелевих) електрода, відокремлених шаром розчину гідроксиду Калію або Натрію. У прилад під тиском 105 Па підводяться водень і кисень. Проходячи через пори нікелевого електроду в момент контакту з  $KOH$  водень окиснюється. На протилежному електроді відбувається відновлення молекул кисню.



$H_2 + 2 OH^- - 2 e^- = 2 H_2O$  анодний процес

$O_2 + 4 H^+ + 4 e^- = 2 H_2O$  катодний процес

Воднево-кисневий паливний елемент працює за атмосферного тиску при температурі  $50^\circ C - 70^\circ C$ . Крім нікелево-водневих, перспективним є застосування у космічній техніці гідразино-кисневих паливних елементів, для яких ЕРС становить 1,56 В:



Продуктом реакції, крім азоту, є вода, яка необхідна для життєдіяльності космонавтів.

**Приклад.** Акумуляторну (це один з сортів сульфатної кислоти) кислоту (вихідна концентрація  $H_2SO_4$  92,5 %) потрібно розбавити водою до вмісту в ній 38 %  $H_2SO_4$ . Скільки потрібно додати води для одержання 180 кг розведеної кислоти?

**Рішення:**

**Варіант 1** (за правилом хреста)

Згідно із правилом хреста, можна записати:

$$\begin{array}{ccc} & 92,5 & 0 - 38 = 38; \\ \swarrow & & \searrow \\ & 38 & \\ \nwarrow & & \nearrow \\ & 0 & 92,5 - 38 = 54,5. \end{array}$$

У лівій частині записуємо концентрації розчинів, з яких необхідно одержати заданий розчин (його концентрацію записуємо по середині). Різниці праворуч являють собою масові співвідношення розчинів, необхідних для приготування заданого розчину.

Складемо пропорцію для визначення маси води:

$$38 + 54,5 - 180;$$

$$54,5 - X.$$

Маса води, необхідна для приготування 180 кг розведеної кислоти (38 % мас.) з концентрованої сульфатної кислоти, складе:

$$X = \frac{54,5 \cdot 180}{(38 + 54,5)} = 106,06 \text{ кг.}$$

**Варіант 2**

В 180 кг сульфатної кислоти з масовою концентрацією 38 %

міститься  $\frac{180}{100} \cdot 38 = 68,4$  кг 100 %-ої кислоти. Така ж кількість 100 %-

ої кислоти міститься в  $\frac{68,4}{92,5} \cdot 100 = 73,95$  кг акумуляторної кислоти.

Маса води, яку необхідно додати для приготування розчину 38 %-ої кислоти становить  $180 - 73,95 = 106,05$ .

### Завдання для самоконтролю

1. При електролізі розчину натрій хлориду в ванні, що працює при силі струму 1050 А, впродовж доби виділився хлор масою 30,5 кг. Розрахуйте: вихід хлору за струмом; маси натрій гідроксиду і водню, які утворюються одночасно з хлором (Відповідь: 91,3 %; 34,4 кг; 0,86 кг).

2. За яких умов електролізу і якої маси металічний натрій і газоподібний хлор, натрій гідроксид і хлоридну кислоту можна отримати із 1 т натрій хлориду, якщо вихід за струмом складає у першому випадку 95 %, у другому 90 %. (Відповідь: 373,5 і 576,5 кг; 615,4 і 651,6 кг).

3. Розрахувати склад шихти у виробництві глинозему з бокситу, соди й вапняку методом спікання. Вихідний боксит містить (% мас.):  $Al_2O_3$  – 50;  $SiO_2$  – 10;  $Fe_2O_3$  – 40. Мольне відношення компонентів (модуль) при спіканні:  $M_1 = Na_2O / (SiO_2 + Fe_2O_3) = 1$ ;  $M_2 = CaO / SiO_2 = 2$ . Вапняк містить 90 % мас.  $CaCO_3$ , технічна сода – 96 % мас.  $Na_2CO_3$ . Розрахунок вести на 1000 кг бокситу.

4. На підприємстві приготований розчин лугу шляхом змішування 800 кг 42,5 %, 12000 кг 40,7 % і 7200 кг 29,5 % розчинів  $NaOH$ . Визначити кількість приготованого розчину, необхідного для отримання 1 т 32 % розчину  $NaOH$ .

5. Розчин для знежирення металів містить (г/дм<sup>3</sup>):  $NaOH$  – 50;  $Na_3PO_4$  – 40; його густина складає 1090 кг/м<sup>3</sup>. Розрахувати витрати вихідних речовин на отримання 3 м<sup>3</sup> такого розчину, якщо вихідні реагенти: а)  $NaOH$ ,  $Na_3PO_4$ , вода; б) розчин (г/кг):  $NaOH$  – 30;  $Na_3PO_4$  – 25; в) розчин (г/кг):  $NaOH$  – 120;  $Na_3PO_4$  – 80.

6. Товарну сульфатну кислоту акумуляторної якості (концентрація  $H_2SO_4$  92,5 %) потрібно розбавити водою до вмісту в ній 35 %  $H_2SO_4$ . Скільки потрібно додати води для одержання 180 кг розведеної кислоти?

### Домашнє завдання

1. Масова частка солей в морській воді складає 3,5 %. Із усіх солей на долю натрій хлориду припадає 80 %. Знайти масу натрій хлориду, який виділиться при випарюванні морської води об'ємом 1 м<sup>3</sup>, якщо густину її прийняти рівною 1 (Відповідь : 28 кг).

2. Яка маса золи морських водоростей знадобиться для добування йоду масою 1 кг, якщо у золі його масова частка складає 0,3 %? (Відповідь: 333 кг)

3. Як отримують бром із морської води? Яку масу броду можна виділити із води масою 1 т, якщо вміст броду у ній 0,004 %? (Відповідь: 40 г).

4. Яка кількість електрики потрібна для виділення із розчину 2 г водню?

5. Скільки часу потрібно для повного розкладу 2 моль води струмом силою 2 А?

6. 1 т алюмінію коштує 1200 ум. од. Скільки алюмінію можна отримати з 40 т бокситу з вмістом глинозему 54 %, якщо технологічний процес відбувається за схемою  $2Al_2O_3 \rightarrow 4Al + 3O_2$ , а вихід становить 90 %? Скільки потрібно заплатити за цей алюміній?

7. Скільки цинку можна отримати з 10 т  $ZnO$  із вмістом домішок 7 %, якщо вихід у технологічному процесі відновлення вуглецем становить 94 %? Скільки потрібно сплатити за одержаний цинк, якщо ціна 1 т становить 960 ум. од? Технологічний процес відбувається за схемою:  $ZnO + C = Zn + CO$ .

### Теми рефератів

1. Застосування соляної кислоти в народному господарстві.
2. Пряме сполучення хлору з воднем як промисловий спосіб добування хлороводню.
3. Використання вільного хлору і його сполук.

### Нерівноважні електродні процеси

Якщо в електрохімічному ланцюзі протікає електричний струм, то система знаходиться в нерівноважному стані. В ланцюзі йде електрохімічна реакція з кінцевою швидкістю в одному певному напрямку. У нерівноважних умовах властивості електрохімічних систем відрізняються від властивостей відповідних рівноважних систем. Відмінності полягають в такому.

1. Швидкість електрохімічної реакції в анодному і катодному напрямках не однакова.
2. Маса електродів і склад розчинів поблизу їх змінюються в порівнянні зі станом рівноваги.

3. Потенціал електрода під струмом не дорівнює рівноважному електродному потенціалу, а тому і значення напруги відрізняється від значення ЕРС. Величини  $\phi$  і  $E$  залежать не тільки від природи системи, її температури і тиску, але і від величини струму. Таким чином, для нерівноважного електрохімічного ланцюга повинен існувати певний зв'язок між струмом і значенням ЕРС.

Зміна маси електродів і складу розчинів поблизу їх під дією електричного струму свідчить про наявність хімічних перетворень. Отже, повинна існувати певна залежність між кількістю електрики і масою речовин, що прореагували. Ця залежність виражається законами Фарадея.

**Перший закон:** маса речовин, які зазнали хімічних перетворень під дією електричного струму, пропорційна кількості витраченої електрики:

$$m = K_e q,$$

де  $K_e$  – електрохімічний еквівалент, що дорівнює масі перетвореної речовини при протіканні одиниці кількості електрики (г/Кл).

**Другий закон:** при проходженні через різні електроліти однакової кількості електрики маси різних речовин, що беруть участь в електродних реакціях, пропорційні їхнім хімічним еквівалентам  $E$ :

$$m_1 : m_2 : m_3 = E_1 : E_2 : E_3$$

З другого закону випливає, що для електрохімічного перетворення одного еквівалента будь-якої речовини потрібно однакова кількість електрики. Це кількість електрики дорівнює числу  $F$ , яке називають сталою Фарадея:  $F = 96485$  (~ 96500) Кл/екв.

Зако́ни Фара́дея є загальними і точними законами електрохімії. Однак у більшості випадків електрохімічній зміні піддається менша маса даної речовини в порівнянні з тою, яку можна чекати за законом Фарадея. Такий уявний відступ від законів Фарадея пояснюється тим, що перетворенню піддається не одна речовина, а кілька речовин. Тому на дану речовину приходить частка еквівалента. Щоб врахувати вплив побічних реакцій, було введено поняття виходу за струмом.

**Вихід за струмом** – це частина витраченої кількості електрики, що приходить на дану електрохімічну реакцію:

$$A_i = \frac{100 q_i}{\sum q_i},$$

де  $q_i$  — кількість електрики, що витрачається на дану реакцію;  
 $\sum q_i$  – загальна кількість витраченої електрики.

Якщо з декількох можливих процесів бажаний тільки один, то вихід за струмом повинний бути великим. Системи, в яких весь струм витрачається тільки на одну електрохімічну реакцію, використовуються в приладах – кулонометрах; їх застосовують для виміру кількості електрики.

Швидкість електрохімічного процесу можна визначити кількістю речовини, що змінилась за одиницю часу:

$$v = \pm \frac{dm}{dt}$$

Оскільки між масою реагуючої речовини і кількістю витраченої електрики існує пряма пропорційність, то можна записати:

$$v = K_e \frac{dq}{dt} = K_e I$$

тобто швидкість електрохімічної реакції пропорційна струму  $I$ .

Всі електрохімічні реакції відбуваються на межі розподілу електрод – електроліт, а тому їх швидкість залежить від величини межі розподілу  $S$ . Відношення струму до межі розподілу називають густиною струму:

$$i = \frac{I}{S}.$$

Розмірність густини струму А/м<sup>2</sup>.

Припустимо, що робочий електрод занурений в окисно-відновну систему. Через деякий час на електроді установиться рівноважний потенціал. Якщо подати напругу, то потенціал робочого електроду зміниться. Різниця між потенціалом електрода під струмом  $\phi_1$ , тобто при накладеній напрузі, і рівноважним потенціалом  $\phi$  називають електродною поляризацією:

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi$$

Вона є функцією струму: чим вище густина струму, тим більше значення поляризації. Якщо потенціал стає більш негативним, поляризацію називають катодною, якщо більш позитивним – анодною. Виникнення поляризації обумовлене

уповільненню електродного процесу. Можна вважати встановленим той факт, що в основі залежностей  $\varphi_1 - I$  і  $\Delta\varphi - I$  лежать кінетичні закономірності, характерні для даної електродної реакції. Методи вивчення особливостей поляризаційних кривих потенціал – густина струму називають вольтамперометрією. Кожний електродний процес являє собою складну гетерогенну реакцію, що складається з ряду послідовних стадій. Швидкість багатостадійної реакції визначається швидкістю найбільш повільної стадії. Це уявлення є справедливим і для електрохімічної реакції. Виникнення електродної поляризації пов'язано, безпосередньо з тією стадією, що визначає швидкість усього процесу. Якщо змінити хід процесу, тобто збільшити його швидкість, то і напруга, що накладається, може зменшитися і стати менше оборотного потенціалу. Зменшення електродного потенціалу в порівнянні з оборотним і процес, що обумовлює його, називають деполяризацією. Значення поляризаційних і деполяризаційних явищ при практичному використанні нерівноважних електрохімічних систем є великим. Потенціали поляризованих електродів визначають напругу електрохімічного ланцюга, а отже, і напругу на клеммах хімічного джерела струму, тобто визначають енергетичні витрати. Тому особливо важливий вибір оптимальних умов проведення електрохімічного процесу.

Природа і число стадій електрохімічної реакції залежать від її характеру, однак у ній можна виділити стадії, що спостерігаються при протіканні будь-якого електродного процесу. Загальними стадіями є:

- 1) доставка вихідних речовин до поверхні електроду;
- 2) видалення від поверхні електрода продуктів реакції;
- 3) протікання електрохімічної реакції безпосередньо на поверхні електроду.

Доставка вихідних речовин до поверхні електроду і відвід продуктів реакції можуть здійснюватися трьома шляхами: міграцією, молекулярною дифузією і конвекцією. Міграція являє собою пересування іонів під дією градієнта електричного поля, що виникає в електроліті при проходженні струму. Молекулярна дифузія являє собою переміщення частинок під дією градієнта концентрації, що виникає в розчині при його якісній чи кількісній неоднорідності.

Конвекція являє собою перенесення частинок розчиненої речовини разом з потоком рідини, що рухається, наприклад при перемішуванні. Відхилення потенціалу під струмом від рівноважного значення, викликане сповільненістю доставки і відводу учасників реакції, називають концентраційною поляризацією. Концентраційна поляризація має важливе значення для окислювально-відновних процесів і менше значення для розряду простих металевих іонів. Концентраційна поляризація не єдина причина відхилення потенціалу електроду під струмом від його рівноважного значення. Звичайна зміна потенціалу при накладенні струму виявляється більше, ніж концентраційна поляризація. Це є наслідком гальмування на стадії приєднання віддачі чи електронів. Поляризація, викликана сповільненістю розряду чи іонізації при протіканні електрохімічної реакції, називається хімічною поляризацією. Хімічну поляризацію називають також перенапругою.

**Електролізом** називають хімічні перетворення в електрохімічному ланцюзі при пропусканні через нього електричного струму від зовнішнього джерела струму. Шляхом електролізу можна провести процеси, самодовільне протікання яких, відповідно до законів термодинаміки, неможливо. Наприклад, розкладання  $\text{HCl}$  на елементи супроводжується зростанням енергії Гіббса і не може протікати самочинно, однак під дією електричного струму цей процес легко здійснюється.

Для проведення електролізу застосовують установку, що представлена на рис. 17. В комірку 1, розділену на два відділення пористою перегородкою 3, що виключає перемішування розчину, але не перешкоджає дифузії іонів, поміщають платинові електроди 10 і 2. Один з них катод, інший – анод. Від джерела струму 4 подають напругу, що регулюють за допомогою реостату 5. Напругу на електродах вимірюють вольтметром 6, а струм – амперметром 7 (мілі- чи мікроамперметром). Потенціали електродів 2 ч 10 вимірюють за допомогою потенціометра 8 відносно електрода порівняння 9. У якості останнього використовують каломельний чи хлорсрібний електрод. Електрод 10, на якому відбувається електрохімічна реакція, називають робочим електродом. Другий електрод 4 називають допоміжним. Змінюючи полярність, можна зробити робочий електрод катодом чи анодом.



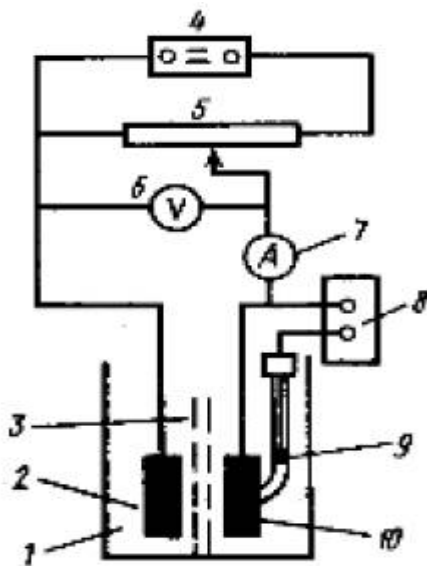


Рисунок 17. Схема електролізера:

1 – ячейка для електролізу; 2 – допоміжний електрод; 3 – пориста перегородка; 4 – джерело струму; 5 – реостат; 6 – вольтметр; 7 – амперметр; 8 – потенціометр; 9 – електрод порівняння; 10 – робочий електрод

Напруга  $U$ , подавана на електроди, розподіляється між потенціалом анода  $\varphi_A$  і потенціалом катода  $\varphi_K$ , тому

$$U = \varphi_A - \varphi_K.$$

Найменша напруга, при якій стає можливим електроліз, називають напругою розкладу.

При електролізі на негативно зарядженому електроді (катоді) відбуваються процеси відновлення, наприклад  $M^{Z+} + ze^- \rightarrow M^0$ . На позитивно зарядженому електроді (аноді) проходять реакції окислення, характер яких залежить від того, чи здатний розчинятися (окислюватися) металевий анод у конкретних умовах електролізу він чи знаходиться в інертному стані. Для розчинного анода типова реакція  $M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$ , для інертного – розряд аніонів і інші окисно-відновні процеси, наприклад  $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + e^-$ . До інертних анодів відносяться залізні і нікелеві в лужному середовищі, платинові і графітові в більшості середовищ. Якщо в розчині є кілька речовин, здатних окислятися чи відновлюватися, то в першу чергу

буде окислятися на аноді речовина з найменшим окисно-відновним потенціалом, а на катоді буде відновлюватися речовина з найбільшим потенціалом. Визначення черговості реакцій роблять за допомогою шкали стандартних потенціалів з урахуванням конкретних умов електролізу, для чого використовують формулу Нернста.

При електролізі кількісною характеристикою електрохімічної реакції є струм, що протікає в ланцюзі. Для окислювання слабого відновника необхідно створити на аноді велику напругу, а отже великий струм, і навпаки. Тому електродні процеси характеризують поляризаційними кривими струм – напруга. Їх одержують експериментально: задають різні значення потенціалу робочого електрода і реєструють струм в ланцюзі; відкладають значення потенціалу на осі абсцис таким чином, щоб позитивні значення знаходилися ліворуч, а негативні праворуч; значення струм відкладають на осі ординат так, щоб катодний струм  $I_K$  (струм відновлення) був вище осі абсцис, а анодний струм  $I_A$  (струм окислювання) – нижче. Катодний і анодний струм мають зворотний напрямок. Катодним називають такий струм, коли електрони від джерела струму рухаються до робочого електрода, на якому проходить відновлення, потім до допоміжного, а від допоміжного електрода до джерела струму. Якщо на робочому електроді має місце окислювання, то напрямок руху електронів буде протилежним і струм називають анодним.

Припустимо, що на робочому електроді (аноді) відбувається реакція окислення: відновник –  $ze^- \rightarrow$  окисник. При збільшенні напруги струм спочатку відсутній, а потім починає зростати. Потенціал електрода, при якому починається зростання анодного струму, називають потенціалом окислювання  $\varphi_{ок}$ . Аналогічне явище спостерігається у випадку відновлення окислювача. Потенціал електрода, при якому починається зростання катодного струму, називають потенціалом відновлення  $\varphi_{від}$ . Якщо в розчині знаходиться сполучена пара окисника і відновника, то для них можна одержати криві  $I = f(\varphi)$ . Наприклад, при потенціалі  $\varphi$  окислювач відновлюється при струмі  $I_1$ , а відновник окислюється при струмі  $I_2$ . Потенціал, при якому  $I_1 + I_2 = 0$ , є рівноважним. При цьому потенціалі швидкість окислення дорівнює швидкості

відновлення. Різниця  $\varphi_{\text{рівн}} - \varphi_{\text{ок}}$  називають катодною перенапругою. Якщо система оборотна, то перенапруга практично відсутня. Величини потенціалів окислювання і відновлення залежать не тільки від природи окислювально-відновних систем. Вони міняються зі зміною матеріалу електрода, що впливає на величину перенапруги, зі зміною концентрації окисника чи відновника, а також рН, від присутності в розчині комплексоутворювачів і осаджувачів. Величина експериментально вимірюваного потенціалу розкладання залежить від чутливості приладу, що вимірює струм, чи від обраного масштабу при побудові поляризаційної кривої.

Процеси, що відбуваються при електролізі, можна розбити на три групи:

1) електроліз, що супроводжується механічним розкладанням електроліту. Наприклад, при електролізі розчину соляної кислоти з використанням інертного анода йде її розкладання:

катодна реакція  $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$

анодна реакція  $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-}$

загальна реакція  $2HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$ ;

2) електроліз, що не супроводжується хімічними перетвореннями. Наприклад, при катодному осадженні міді з використанням мідного анода, коли катодний і анодний вихід за струмом однакові;

3) електроліз, у якому беруть участь компоненти електроліту і розчинник. Прикладом може служити електроліз водяних розчинів кисневмісних кислот (наприклад,  $H_2SO_4$ ), при якому відбувається розкладання води:

- катодна реакція  $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$

- анодна реакція  $H_2O \rightarrow 0,5O_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$

- загальна реакція  $H_2O \rightarrow H_2 + 0,5O_2$

Електроліз є практично єдиним способом виробництва найважливіших металів (*Al*, *Mg*). Істотне значення має електроліз розчину *NaCl* з одержанням хлору, водню і лугу, а також електролітичний спосіб виробництва *KMnO<sub>4</sub>*, *NaClO*, органічних фторпохідних і багатьох інших речовин. Дуже важливим є процес електролітичного рафінування металів (електроліз з розчинним анодом). Електролітичне нанесення металевих покриттів (хромування, нікелювання і ін.) має велике значення для захисту металів від корозії.

## Експериментальна частина

### Добування хлору і водню електролізом натрій хлориду

**Мета роботи:** ознайомитися з діафрагмовим способом добування хлору, водню і лугу; навчитися аналізувати хлор-газ.

**Хід роботи.** Наждаком зняти оксидну плівку з катоду, зважити його і розташувати в кулонометрі паралельно анодам. Кулонометр заповнити розчином, який містить 125 г/л  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ; 50 г/л  $H_2SO_4$ ; 50 г/л  $C_2H_5OH$ . Робоча густина струму на катоді кулонометра 1-2 А/дм<sup>2</sup>. Ванну заповнити насиченим розчином кухонної солі. Ванна (рис.18) має скляну ємність з вертикальною фільтрувальною діафрагмою і пористим керамічним стаканом. Його закривають гумовою пробкою, через яку пропускають графітовий стержень з трубкою для відведення хлор – газу і подачі розсолу в ванну. Ззовні діафрагма оточена нікелевою сіткою.

В процесі електролізу підтримують постійну силу струму і записують через кожні 10 хв. покази вольтметра. Хлор по газоводу відвести в склянку з розчином калій йодиду або натрій тіосульфату. Аналіз хлор-газу потрібно провести двічі. Розрахувати вихід хлору за струмом. Луг, що накопичився в зовнішній ємності електролізера, по закінченню електролізу злити через кран в стакан на дні ванни. Розчин перенести в мірний циліндр, розбавити дистильованою водою, відібрати аліквоту (10 мл) і титрувати розчином сульфатної кислоти в присутності фенофталейну. Розрахувати фактичний вихід лугу. Катод кулонометра промити водою, спиртом, висушити на повітрі і зважити. Розрахувати теоретичний вихід лугу за струмом, витрати електроенергії на 1 кг лугу і ступінь використання енергії.

Потік хлор-газу із електролізера за допомогою трихордового крану можна направити або в поглинач, або в газоаналізатор. Перед відбором проби аналізатор потрібно підготувати до роботи. Для цього за допомогою вирівнювальної склянки, заповненої розчином натрій хлориду, рідину в поглиначі підняти до мітки на капілярах. Вимірювальну газову бюретку заповнити рідиною до мітки «0». Перед відбором нової проби, продути газопровід і гребінці газоаналізатора від залишків попередньої проби. Це роблять так: з допомогою трихордового крану нагнітають 20-30 мл хлор-газу в бюретку, піднімають вирівнювальну склянку, випускають газ через допоміжну трубку в трихордовому крані в поглинач, доводять рівень

рідини в бюретці до мітки «0». Після відбору  $100 \text{ см}^3$  потік газу направляють на поглинання в склянку.

Аналіз хлор-газу проводять з допомогою газоаналізатора, що складається з чотирьох поглиначів: заповненого розчином натрій тіосульфату для поглинання хлору (а); розчином калій йодиду для вловлювання слідів хлору (б); 33 % розчином калій гідроксиду для поглинання вуглекислого газу (в); лужним розчином пірогалолу для поглинання кисню (г).

Відібрану пробу газу промити в поглиначях. Але при цьому потрібно дотримуватися послідовності: не менше 5-6 разів розчин пропустити через поглиначі (а і б), не менше 15-16 разів через поглиначі (в і г). Порушення зазначеної послідовності призведе до насичення лужного розчину пірогалолу вуглекислим газом. Не допускати потрапляння розчину із поглиначя до склянки, на гребінець і в бюретку.

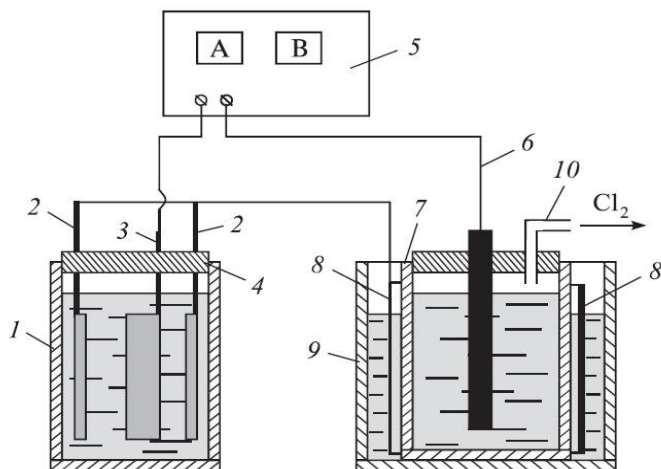


Рис.18. Модель лабораторної ванни з вертикальною фільтруючою діафрагмою:

- 1- кулонометр; 2- анод мідний; 3- катод мідний; 4-кришка кулонометра; 5- стабілізатор; 6- анод графітовий; 7- керамічний пористий стакан; 8- катоди сталі; 9-електролізр; 10- трубка для відведення хлору

Змішати хлор з воднем у товстостінному циліндрі (як показано нижче на рисунку), прикрити отвір картоном і запалити поблизу

циліндра магній. Що спостерігаєте? Записати рівняння ланцюгових реакцій. Добути хлороводень нагріванням натрій хлориду з концентрованою сульфатною кислотою. Записати рівняння реакції. Зібрати хлороводень, опустивши газовідвідну трубку в суху посудину. Що свідчить про заповнення посудини по вінця? Як пояснити це явище?

Склянку, наповнену хлороводнем, закрити пробкою з вставленою в неї трубкою і, перевернувши склянку догори дном, занурити трубку в посудину з фіолетовим розчином лакмусу (як показано нижче). Потім трубкою ввести в склянку кілька крапель води. Описати явища, які відбудуться. Визначити концентрацію (г/л) хлоридної кислоти в добутому розчині.

Виставити на світло колбу, по вінця наповнену хлорною водою, і перевернути її шийкою вниз у посудину з водою (як показано нижче). Бульбашки якого газу утворюються на стінках колби? Чому розчин втрачає зелене забарвлення? Як змінюється забарвлення лакмусу у розчині? Чому перестав пахнути хлор? Записати рівняння реакцій. Яке значення вони мають для дезинфекції води?

Хлор і водень збирають в градуйовані газометри в процесі електролізу водного розчину натрій хлориду. Спалюють водень в хлорі з допомогою пальника для спалювання газів, на який спеціально одягають трубку для забезпечення підсмоктування повітря (рис.19).

Водень із газометра пропускають через промивну склянку з лужним розчином перманганату калію в пальник. Висушування газів забезпечує прожарений магній сульфат або кальцій хлорид. Хлороводень вловлюють в поглиначі, який заповнений насадкою у вигляді скляних трубочок, змочених водою. По краплям додають дистильовану воду. Дослід проводять 1-2 хв. або після проходження 1-2 л хлору. Водень продовжують нагнітати впродовж 2-3 хв. для витискування хлороводню із системи. Об'єм розчину в мірній колбі доводять до мітки, перемішують відбирають 25 мл кислоти в конічну мірну колбу на 250 мл і промивають поглинач трьома порціями дистильованої води по 30-40 мл. Об'єм розчину в колбі доводять до мітки і відбирають 25 мл розчину кислоти в конічну колбу на титрування 0,1 н КОН в присутності 2-3 крапель фенолфталеїну.

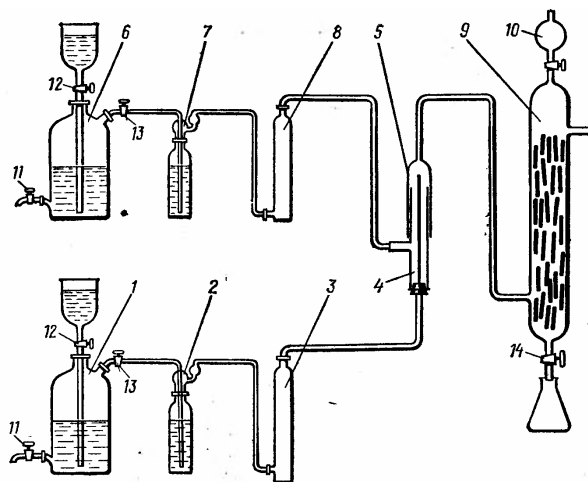


Рис.19. Установа для добування соляної кислоти:

1- газометр з воднем; 2- промивна склянка з розчином перманганату калію; 3,8- сушильна колонка; 4- пальник; 5- зовнішня трубка; 6- газометр з хлором; 7-промивна склянка; 9- поглинач; 10- крапельниця; 11,12, 13, 14-крани

Титрування проводять тричі, знаходять середнє арифметичне маси соляної кислоти:

$$m=0,00365V,$$

де 0,00365 – маса соляної кислоти, г;

V- об'єм розчину KOH 0,1 н, моль/л.

Загальну масу добутої кислоти обчислюють множенням середнього значення на 10. Розраховують масу хлороводню, яку можна отримати теоретично за рівнянням реакції. Визначають вихід соляної кислоти:

$$\eta = m_1/m_0,$$

де  $m_{1,0}$ - маса кислоти отримана відповідно практично і теоретично, г.

Результати досліду занести в таблицю:

Об'єм витраченого хлору, л	Маса витраченого хлору, г	Об'єм KOH на титрування, мл	Маса хлороводню, г		Вихід, %
			теоретична	практична	

## Добування йодоформу

**Мета роботи:** електрохімічним способом добути йодоформ з високим виходом за струмом.

**Хід роботи.** В електролізер, заповнений 250 мл електроліту (25 г калій йодиду, 25 г безводна сода, 200 г води), опустити великий стакан з водою.

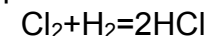
Очистити катод мідного кулометра від оксидної плівки і зважити. Нагріти електроліт до 65-70 °С, ввімкнути струм і пропустити через електролізер вуглекислий газ. Колір електроліту повинен бути темно жовтим. Темно коричневе забарвлення вказує на надлишок вуглекислого газу і вимагає тимчасового припинення його подачі. Сила струму 10 А/дм<sup>2</sup>.

Доповнювати в зовнішньому стакані випарувану воду. Кожні 20 хв. фіксувати покази вольтметра. Через дві години струм вимкнути, вилити вміст електролізеру в лійку Бюхнера. Йодоформ на фільтрі промити водою, висушити в екзикаторі і зважити. Розрахувати вихід за струмом йодоформу і витрати електроенергії.

Очистити катод мідного кулометра від оксидної плівки і зважити. Нагріти електроліт до 65-70 °С, ввімкнути струм і пропустити через електролізер вуглекислий газ. Колір електроліту повинен бути темно жовтим. Темно коричневе забарвлення вказує на надлишок вуглекислого газу і вимагає тимчасового припинення його подачі. Сила струму 10 А/дм<sup>2</sup>.

Доповнювати в зовнішньому стакані випарувану воду. Кожні 20 хв. фіксувати покази вольтметра. Через дві години струм вимкнути, вилити вміст електролізеру в лійку Бюхнера. Йодоформ на фільтрі промити водою, висушити в екзикаторі і зважити. Розрахувати вихід за струмом йодоформу і витрати електроенергії.

**Задача 1.** Змішали хлор об'ємом 2 л і водень об'ємом 3 л. Суміш підірвали. Обчисліть об'єм хлороводню, що утворився. Який газ і який його об'єм не витратиться?



З рівняння реакції видно, що водень і хлор сполучаються в об'ємному відношенні 1:1, отже 2 л хлору взаємодіють з 2 л водню. 3-2=1 л водню у надлишку.

**Задача 2.** Струм силою 6 А пропустили через водний розчин сульфатної кислоти впродовж 1,5 год. Визначити масу розкладеної води та об'єми виділених кисню і водню (у.н.)

Молярна маса еквіваленту води  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 18/2 = 9$  г/моль.

Масу розкладеної води визначаємо із рівняння закону Фарадея:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \cdot I \cdot t / F = 9 \times 6 \times 5400 / 96500 = 3,02 \text{ г},$$

де  $I$  – сила струму, А;

$t$  – тривалість процесу, сек.;

$F$  – стала Фарадея, Кл/моль.

Щоб визначити об'єми виділених газів представимо рівняння закону Фарадею наступним чином:

$$V = V_{\varepsilon} \cdot I \cdot t / F,$$

де  $V$  – об'єм виділеного газу, л;

$V_{\varepsilon}$  – еквівалентний об'єм газу, л/моль (водню – 11,2 л/моль; кисню – 5,6 л/моль).

$$V_{\text{H}_2} = (11,2 \times 6 \times 5400) / 96500 = 3,76 \text{ л}$$

$$V_{\text{O}_2} = (5,6 \times 6 \times 5400) / 96500 = 1,88 \text{ л}$$

### Контрольні питання

1. Електрод, електродний потенціал і електрорушійна сила електрохімічного ланцюга.
2. Оборотні і необоротні електроди. Рівняння Нернста для потенціалу оборотного електроду. Стандартний потенціал електроду.
3. Воднева шкала стандартних потенціалів. Стандартна ЕДС гальванічного елемента.
4. Класифікація оборотних електродів.
5. Гальванічний елемент. Хімічні і концентраційні гальванічні елементи.
6. Дифузний потенціал. Ланцюги з перенесенням і без переносу іонів.
7. Термодинаміка гальванічного елемента.

## Лабораторна робота №5. Розбавлені розчини

### Теоретична частина

**Розчинами** називають гомогенні термодинамічно стійкі системи, що складаються з двох і більшого числа компонентів, склад яких може змінюватися в межах, допустимих розчинністю. Розрізняють газоподібні, рідкі і тверді розчини. Газоподібні розчини – це суміші газів. Рідкі розчини – це суміші рідин (чи розчини твердих речовин і газів у рідинах). Тверді розчини являють собою тверді фази, які утворюються при охолодженні рідких розплавів.

На практиці в металургії найбільш часто приходиться зустрічатися з рідкими і твердими розчинами. У розчині звичайно розрізняють розчинник і розчинену речовину, хоча з точки зору термодинаміки всі складові розчину однакові. Розчинником прийнято вважати ту речовину, що є в розчині в більшій кількості. Надалі параметри розчинника будемо позначати індексом А, а розчинених речовин – В, С. Для утворення рідкого розчину, як розчинник, застосовують воду чи різні органічні розчинники: спирти, кетони, кислоти, ефіри.

Утворення розчину з компонентів являє собою самочинний процес, який відбувається у відкритій системі під впливом двох зовнішніх факторів (тиску і температури). Такий процес супроводжується зменшенням енергії Гіббса. Зміну енергії Гіббса при утворенні ідеального розчину виражають рівнянням:

$$\Delta G_{\text{утв}} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B),$$

в якому мольні частки  $x_A$  і  $x_B$  менше одиниці. Отже,  $\ln x_A$ ,  $\ln x_B$  та  $\Delta G_{\text{утв}}$  – негативні величини. Знак  $\Delta G_{\text{утв}}$  вказує на термодинамічну можливість самочинного утворення розчину. Зміну ентропії при утворенні ідеального розчину виражають рівнянням:

$$\Delta S_{\text{утв}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B),$$

Оскільки величина  $\ln x$  негативна, то  $\Delta S_{\text{утв}}$  – позитивна величина. Це говорить про те, що змішування речовин при утворенні розчину супроводжується зростанням неупорядкованості (хаотичності).

Таким чином, термодинамічними умовами утворення розчинів є зменшення енергії Гіббса і збільшення ентропії. Молекулярно-кінетична умова утворення розчину визначається процесом дифузії частинок розчиненої речовини в розчині, зміною структури розчинника і міжмолекулярною взаємодією. Процес дифузії обумовлений різницею концентрацій речовин у різних частинах об'єму розчину. Дифузія відбувається доти, поки не зрівняється концентрація по всьому об'єму розчину. Самочинний процес розчинення відбувається до утворення насиченого розчину. У насиченому розчині встановлюється рівновага, в якій хімічний потенціал індивідуальної речовини, що розчиняється, дорівнює хімічному потенціалу цієї речовини в розчині. З молекулярно-кінетичної точки зору, розчин стає насиченим, коли швидкість, з якою частинки відриваються від поверхні твердої речовини і переходять в розчин, дорівнює швидкості осідання часток з розчину на тій же поверхні. При утворенні будь-якого рідкого розчину змінюється структура розчинника, з'являється нова структура з іншим розташуванням частинок. У зв'язку з цим змінюються і сили міжмолекулярної взаємодії.

Задача загальної теорії розчинів полягає у встановленні кількісних залежностей властивостей розчинів від складу і властивостей його компонентів. Одним з найбільш важливих рівнянь, що показують наявність таких залежностей, є рівняння Гіббса – Дюгема.

Властивості розчинів, як і інших систем, поділяють на інтенсивні (не залежні від маси) і екстенсивні (залежні від маси). Якщо маси всіх компонентів розчину (розчинника і розчинених речовин) збільшити в  $n$  раз при сталих температурі і тиску, то інтенсивні властивості розчину (концентрація, густина, в'язкість) не змінюються, а екстенсивні властивості (об'єм, теплоємність, внутрішня енергія, ентальпія) зростуть також у  $n$  раз. Якщо система складається з одного компонента, тобто є індивідуальною речовиною, то його стан характеризують мольними величинами екстенсивних властивостей (мольним об'ємом, мольною теплоємністю, мольною внутрішньою енергією), які не залежать від маси. Якщо система складається з двох (і більше) компонентів (наприклад, розчин), то мольні величини екстенсивних

властивостей кожного компонента залежать від маси всіх компонентів, тобто від складу розчину. Тому для характеристики стану багатокомпонентних систем застосовують парціальні мольні величини. Щоб розкрити їх суть, припустимо, що розчин складається з  $n_1, n_2, \dots, n_i$  числа моль окремих компонентів (загальне число компонентів  $i$ ). Якщо в такий розчин ввести 1 моль першого компонента при сталих температурі і тиску, то екстенсивна властивість ( $z$ ) зміниться на величину:

$$\left( \frac{\partial z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{(i-1)}} = \bar{z}_i,$$

де  $\bar{z}_i$  – парціальна мольна величина екстенсивної властивості (в якості  $z$  можуть бути  $G, A, H, U, V$  і ін.),  $n^{-1}$  означає сталість числа молей усіх компонентів, крім одного, тобто сталість складу.

Склад можна вважати сталим, коли додається 1 моль одного компонента до дуже великої кількості розчину. Як видно, парціальна мольна величина екстенсивної властивості ( $i$ -го компоненту – це зміна екстенсивної властивості всієї системи при зміні вмісту  $i$ -го компонента на 1 моль за умови сталості зовнішніх факторів і вмісту всіх інших компонентів. Наприклад, парціальними молярними величинами  $i$ -го компоненту можуть бути:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{(i-1)}} = \bar{G}_i, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{(i-1)}} = \bar{H}_i, \quad \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_1, \dots, n_{(i-1)}} = \bar{V}_i$$

Припустимо, що в систему з великою масою вводять нескінченно малі кількості кожного компонента  $dn_1, dn_2, \dots, dn_i$ . При такій умові склад і парціальні мольні величини екстенсивних властивостей (наприклад,  $G_i$ ) залишаються сталими, однак загальна властивість всієї системи змінюється. Тому:

$$dG = \bar{G}_1 dn_1 + \bar{G}_2 dn_2 + \dots + \bar{G}_i dn_i$$

Інтегрування цього рівняння від нуля до  $n$  дає рівняння Гіббса – Дюгема:

$$G = \bar{G}_1 n_1 + \bar{G}_2 n_2 + \dots + \bar{G}_i n_i,$$

$$G = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_i dn_i$$

Значення парціальної мольної енергії Гіббса чи Гельмгольца є одночасно хімічним потенціалом  $\mu$ . Слід зазначити, що парціальна мольна величина є не властивістю розчину, а зміною властивості в результаті додавання до нього 1 моль компонента при сталих тиску, температурі і складі.

З рівняння Гіббса – Дюгема випливає, що екстенсивна властивість усього розчину складається з добутків парціальних молярних величин цієї властивості окремих компонентів на число молів кожного компонента розчину.

**Ідеальними** називають **розчини**, утворені компонентами, у яких сили взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами однакові. Наприклад, у розчині, що складається з компонентів А і В, сили взаємодії між молекулами А – А, В – В і А – В однакові. В ідеальних розчинах властивості окремих компонентів не відрізняються від їхніх властивостей у чистому індивідуальному вигляді, тому природа ідеальних розчинів досить проста. Їх поведінку точно описують закони Вант-Гоффа і Рауля, які називають **законами ідеальних розчинів**.

Процес дифузії частинок розчиненої речовини в розчині є молекулярно-кінетичною умовою утворення розчину. З процесом дифузії пов'язане явище осмосу. Якщо посудину розділити на два відділення напівпроникною перегородкою, яка пропускає молекули розчинника і не пропускає молекули розчиненої речовини, а потім в одне відділення налити розчин, а в інший – чистий розчинник чи розчин з меншою концентрацією, то розчинник буде переходити з відділення з меншою концентрацією у відділення з більшою концентрацією.

Процес односторонньої дифузії розчинника через напівпроникну перегородку від розчину з меншою концентрацією розчиненої речовини до розчину з більшою концентрацією називають **осмосом**. Для вивчення процесу осмосу застосовують прилад, зображений на рис.1. Зовнішню посудину 1 заповнюють водою 2, внутрішню 3 – розчином якої-небудь речовини 4. Дно внутрішньої посудини з трубкою виготовляють з напівпроникної мембрани 5, у якості якої може служити целофан, віскоза і різні плівки з високомолекулярних речовин. Молекули розчинника можуть переходити через мембрану в обох напрямках, однак переважно

спостерігається перехід (дифузія) із зовнішньої посудини у внутрішню, тому рівень рідини в трубці поступово підвищується. Це призводить до збільшення гідростатичного тиску на розчин у внутрішній посудині, що збільшує швидкість переходу води з внутрішньої посудини в зовнішню. Нарешті, при деякій висоті ( $h$ ) стовпа розчину в трубці швидкості дифузії води з зовнішньої посудини у внутрішню і назад зрівнюються і підйом рідини в трубці припиниться.

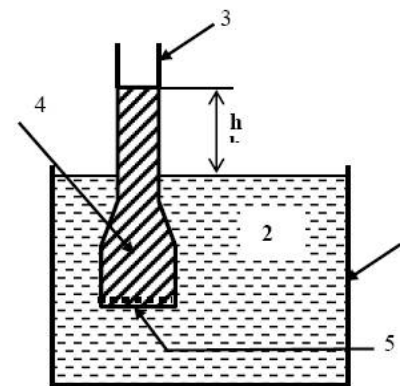


Рис. 1. Осмометр: 1 – зовнішня посудина; 2 – розчинник чи розведений розчин; 3 – внутрішня посудина; 4 – концентрований розчин; 5 – напівпроникна перегородка

Тиск, який потрібно прикласти в процесі осмосу до розчину, щоб привести його рівень до рівня чистого розчинника, називають **осмотичним тиском**. Осмотичний тиск не залежить від природи мембран і речовини, а залежить від концентрації розчину і може бути великим. Наприклад, розчин цукру при температурі 293 К концентрації 6 % має осмотичний тиск  $4,36 \cdot 10^5$  Па, морська вода –  $2,83 \cdot 10^6$  Па. У клітинах тварин осмотичний тиск досягає 300 кПа.

Аналізуючи результати вивчення осмотичного тиску різних розчинів, Я. Вант-Гофф (1887) прийшов до висновку, що розчинена речовина в дуже розведеному розчині поводить себе подібно тому, якби вона знаходилась в газоподібному стані за тих самих умов. Звідси випливає, що до розведених розчинів можна застосувати рівняння стану ідеальних газів. Стосовно до розчинів це рівняння має вигляд:

$$\pi V = nRT,$$

де  $\pi$  – осмотичний тиск;

$V$  – об'єм розведеного розчину;

$n$  – число молів розчиненої речовини;

$R$  – універсальна газова стала;

$T$  – абсолютна температура.

Розв'язавши рівняння відносно  $\pi$  і замінивши  $n/V$  на  $C$ , одержують вираз, який називають законом Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT,$$

де  $C$  – концентрація розчиненої речовини (для дуже розведених розчинів молярна концентрація  $C$  може бути замінена на моляльну  $C_m$ ).

Як видно з рівняння, осмотичний тиск знаходиться в прямолінійній залежності від концентрації. Лінійна залежність  $\pi = f(C)$  для більшості розчинів неелектролітів дотримується при концентраціях менше ніж  $10^{-2}$  моль/л.

Аналізуючи результати вимірів тиску насиченої пари розчинів нелетких речовин, Ф. М. Рауль (1848) знайшов важливу закономірність: тиск насиченої пари даного компонента над розчином дорівнює тиску насиченої пари цього компонента в чистому стані, помноженому на його мольну частку в розчині:

$$P_i = P_i^0 x_i,$$

де  $P_i$  – тиск насиченої пари компонента над розчином;

$P_{0i}$  – тиск насиченої пари компонента в чистому стані;

$x_i$  – мольна частка компонента в розчині.

Ця залежність є **законом Рауля**. Закон Рауля можна пояснити в такий спосіб. Нехай рідина при деякій температурі має тиск насиченої пари  $P_{0i}$ . При розчиненні в ній речовини В тиск пари при тій же температурі понизиться і стане рівним  $P_i$ . Зменшення тиску пари пов'язано зі зменшенням мольної частки рідини А (розчинника) від 1 до  $x_i$ , що призводить до зменшення кількості молекул А, що переходять у пару. Оскільки сили взаємодії молекул А – А, В – В і А – В однакові, то число молекул, що переходять у пару, зменшиться пропорційно зниженню мольної частки речовини А в розчині. Якщо ідеальний розчин складається з двох летких компонентів, то закон

Рауля буде справедливий як для розчинника, так і для розчиненої речовини. Якщо пара має властивості ідеального газу, то:

$$P_A = P_A^0 x_A; P_B = P_B^0 x_B.$$

З цих рівнянь випливає, що парціальний тиск пари кожного компонента над ідеальним рідким розчином є лінійною функцією його мольної частки в розчині. Загальний тиск пари над ідеальним розчином дорівнює сумі парціальних тисків окремих компонентів. Для бінарного розчину, за законом Дальтона:

$$P = P_A + P_B$$

$$P = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$$

або з урахуванням того, що:

$$x_A + x_B = 1,$$

$$P = P_A^0 + x_B (P_B^0 - P_A^0).$$

$$P = P_A^0 (1 - x_B) + P_B^0 x_B.$$

За сталої температури тиск пари над ідеальним рідким розчином є лінійною функцією концентрації розчину. Залежність загального тиску пари і парціальних тисків пари окремих компонентів від складу ідеального розчину представлена на рис. 2.

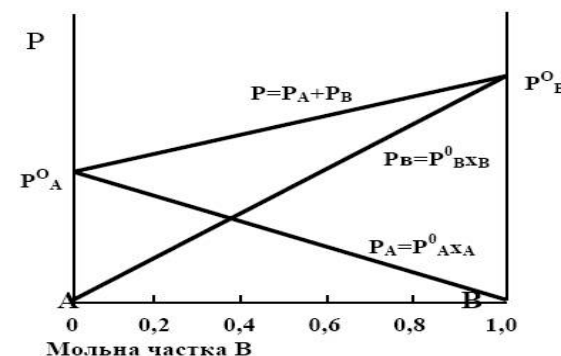


Рис. 2 Залежність загального і парціального тиску пари компонентів від складу ідеального розчину



**Гранично розведеними** називають такі розчини, у яких мольна частка розчиненої речовини  $x_B < 0,005$ , отже, мольна частка розчинника  $x_A$  близька до одиниці. У зв'язку з цим сили, що утримують молекули розчинника в розчині, мало відрізняються від тих же сил у чистому розчиннику. Закон Рауля в цьому випадку застосуємо до розчинника і виразимо рівнянням:

$$P_A = P_A^0 x_A$$

Парціальний тиск насиченої пари розчинника над розчином дорівнює тиску насиченої пари чистого розчинника при тій же температурі, помноженому на мольну частку розчинника в розчині. Однак поведінка розчиненої речовини в гранично розведеному розчині не підкоряється закону Рауля (і іншим законам ідеальних розчинів). Це виражається в тому, що тиск насиченої пари лінійно залежить від концентрації розчиненої речовини, але пряма лінія не збігається з лінією, що відповідає закону Рауля. Тиск пари розчиненої речовини підкоряється закону Генрі:

$$P_B = K_B x_B,$$

де  $x_B$  – мольна частка розчиненої речовини;

$K_B$  – константа з розмірністю тиску, називана коефіцієнтом (константою) Генрі.

Ця формула є аналітичним виразом **закону Генрі**: парціальний тиск пари розчиненої речовини пропорційний її мольній частці. Закон Генрі для ідеальних розчинів виконується при всіх концентраціях і має вигляд:

$$P_B = P_B^0 x_B$$

тобто для ідеального розчину коефіцієнт Генрі дорівнює тиску пари чистого компонента. Для гранично розведених розчинів  $K_B \neq P_B^0$  і визначається з дослідних даних шляхом дослідження залежності  $P_B = f(x_B)$ .

Гранично розведені розчини мають колігативні властивості, що широко використовуються в практиці.

При описі явища осмосу і рівноваги у системі рідина – пара було відзначено, що осмотичний тиск і зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежать від природи розчинника і розчиненої речовини, а визначаються тільки концентрацією.

Властивості розчинів, що не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються числом частинок у розчині, називаються **колігативними властивостями**. До таких властивостей відносять осмотичний тиск, зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином, а також підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів.

Для розчину з двох компонентів А і В сума молярних часток  $x_A + x_B = 1$ . Отже,  $x_A = 1 - x_B$ :

$$P_A^0 - \frac{P_A}{P_A^0} = x_B \quad \text{або} \quad \frac{\Delta P}{P_A^0} = x_B$$

Відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розведеним розчином нелеткої речовини дорівнює молярній частці розчиненої речовини. Вираз часто називають **другою формою закону Рауля**. Обидві форми закону вказують на те, що зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином не залежить від природи розчинника і розчиненої речовини, а визначається лише концентрацією останнього.

Закон Рауля справедливий для будь-якої температури. За сталої температури тиск пари над ідеальним рідким розчином є лінійною функцією концентрації розчину. Залежність загального тиску пари і парціальних тисків пари окремих компонентів від складу ідеального розчину представлена на рис. 3.

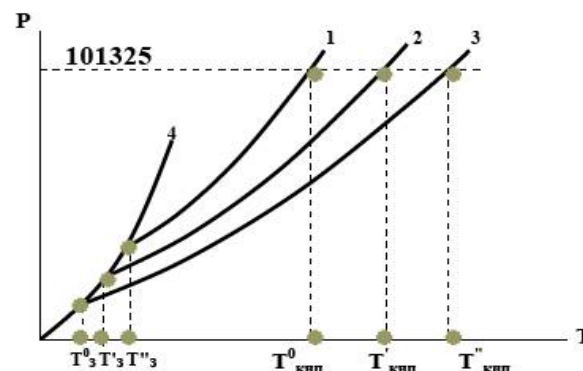


Рис.3. Залежність загального і парціального тиску пари компонентів від складу ідеального розчину

На рис. 3 представлені температурні залежності тиску насиченої пари розчинника над розчинником (крива 1) і тиск насиченої пари розчинника над розчинами різних концентрацій (криві 2 і 3). При цьому  $x_A > x'_A > x''_A$ ,  $x'_B < x''_B$ . У всіх випадках рідка фаза знаходиться в рівновазі з паровою фазою. Кипіння настає коли тиск насиченої пари над рідиною дорівнює зовнішньому (атмосферному) тиску. Щоб знайти температури кипіння чистого розчинника і розчинів, досить знайти точки перетину ізобари при  $P_0 = 101325$  Па з кривими 1, 2, 3 і опустити перпендикуляри на вісь абсцис. Знайдені температури кипіння  $T^0_{\text{кип}}$ ,  $T'_{\text{кип}}$ ,  $T''_{\text{кип}}$  вказують на те, що розчин кипить при більш високій температурі, ніж чистий розчинник ( $T^0_{\text{кип}} < T'_{\text{кип}} < T''_{\text{кип}}$ ). Різниця температур кипіння розчину і розчинника називають підвищенням температури кипіння розчину  $\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T^0_{\text{кип}}$ . Чим вище концентрація розчину ( $C_m$ ), тим більше  $\Delta T_{\text{кип}}$ .

Кількісне співвідношення між  $\Delta T_{\text{кип}}$  і моляльністю одержують з **рівняння Клапейрона – Клаузіуса**. Розділяють змінні рівняння і замінюють температуру  $T$  на температуру кипіння розчинника  $T^0_{\text{кип}}$ , нескінченно малі зміни температури  $dT$  і тиску  $dP$  – на кінцеві величини  $\Delta T$  і  $\Delta P$ . Отримують:

$$\frac{\Delta P}{P_A^0} = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R(T_{\text{кип}}^0)^2} \Delta T.$$

$$x_B = \frac{\Delta H_{\text{вип}}}{R(T_{\text{кип}}^0)^2} \Delta T,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2 x_B}{\Delta H_{\text{вип}}}.$$

Для дуже розведених розчинів:

$$x_B = \frac{1000 C_m}{M_A}.$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2 M_A}{1000 \Delta H_{\text{вип}}} C_m = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 L_{\text{вип}}} C_m.$$

де  $L_{\text{вип}} = \Delta H_{\text{вип}}/M_A$  – питома теплота випаровування розчинника.

Величину:

$$\frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2}{1000 L_{\text{вип}}} = K_{\text{еб}}$$

називають **ебуліоскопічною сталою розчинника**. З урахуванням цих рівнянь маємо:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{еб}} \cdot C_m$$

$$C_m = 1, \text{ то } K_{\text{еб}} = \Delta T_{\text{кип}}$$

Ебуліоскопічна стала розчинника чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння розчину, який містить 1 моль розчиненої речовини в 1000 грамах розчинника, за умови, що розчин цієї концентрації має властивості ідеального і розчинена речовина не дисоціює і не асоціює.

**Температурою замерзання** рідини є така температура, при якій тиск насиченої пари над кристалами твердої фази і над рідиною однаковий. Ця рівність тисків відображає досягнутий системою стан рівноваги, в якому тверда фаза, рідина і пара можуть співіснувати нескінченний час. Щоб визначити температури замерзання чистого розчинника ( $T^0_{\text{з}}$ ) і розчинів ( $T'_{\text{з}}$ ,  $T''_{\text{з}}$ ), необхідно знайти точки перетину кривої залежності тиску насиченої пари розчинника над твердою фазою 4 із кривими залежності тиску насиченої пари розчинника над рідиною 1, 2, 3 і опустити перпендикуляр на вісь абсцис. Перехід твердої фази в пару характеризується **мольною теплотою сублімації** ( $\Delta H_{\text{суб}}$ ). Вона більше мольної теплоти випаровування. Знайдені температури замерзання вказують на те, що розчин замерзає при більш низькій температурі, ніж чистий розчинник. Температура замерзання розчину тим нижче, чим більше його концентрація ( $T^0_{\text{з}} > T'_{\text{з}} > T''_{\text{з}}$ ).

Різницю температур замерзання розчинника і розчину називають зниженням температури замерзання розчину. Кількісну залежність зниження температури замерзання ( $\Delta T_{\text{з}}$ ) від моляльної концентрації розчину ( $C_m$ ) можна також одержати з рівняння

Клапейрона – Клаузіуса. Аналогічні зазначеним вище перетворення приводять до співвідношення:

$$\Delta T_3 = K_{кр} \cdot C_m.$$

Зниження температури замерзання розчину прямо пропорційно молярності розчину. Коефіцієнт пропорційності (**кріоскопічна стала**)

$$K_{кр} = \frac{R(T_3^0)^2}{1000 L_{пл}}$$

залежить від природи розчинника і не залежить від природи розчиненої речовини. Вона визначається температурою замерзання розчинника ( $T_3^0$ ), молярною теплотою плавлення ( $\Delta H_{пл}$ ) чи питомою теплотою плавлення ( $L_{пл}$ ) твердої фази розчинника, молярною масою розчинника ( $M_A$ ). Якщо  $C_m = 1$ , то  $K_{кр} = \Delta T_3$ .

Кріоскопічна стала чисельно дорівнює зниженню температури замерзання одномолярного розчину за умови, що він залишається ідеальним, а розчинена речовина не асоціює і не дисоціює. Кріоскопічні сталі деяких розчинників представлені в табл.1.

Таблиця – 1- Кріоскопічні сталі деяких розчинників

Розчинник	$T_3^0$ , К	$K_{кр}$	Розчинник	$T_3^0$ , К	$K_{кр}$
Вода	273,16	1,86	Нітробензол	278,8	6,90
Діоксан	278,9	4,71	Фенол	313,2	7,80
Бензол	245,8	5,10	Камфора	451,2	49

Співвідношення використовують для визначення молярної маси розчиненої речовини ( $M_B$ ). Для такого визначення вибирають придатний розчинник з відомою кріоскопічною або ебуліоскопічною сталою. З маси розчинника  $m_A$  і розчиненої речовини  $m_B$  готують розведений розчин і точно вимірюють  $\Delta T_3$  (зниження температури замерзання),  $\Delta T_{кип}$  (підвищення температури кипіння) чи  $\pi$  (осмотичний тиск). Найчастіше використовують кріоскопічний метод, тому що легко виміряти точну величину  $\Delta T_3$ .

Розрахунок молярної маси при використанні кріоскопічного методу виконують за формулами:

$$M_B = K_{кр} \frac{1000 m_B}{m_A \Delta T_3},$$

$$C_m = \frac{1000 m_B}{M_B m_A}$$

Вимірюючи  $T_3$  розчину і  $T_3^0$  розчинника, знаходять  $\Delta T_3 = T_3^0 - T_3$  і розраховують  $M_B$ . Осмотичний метод застосовують в основному для визначення молярних мас високомолекулярних сполук. Для цього досить виміряти осмотичний тиск розчину відомої концентрації.

**Неідеальними** (реальними) називаються **розчини**, утворені компонентами (А і В), для яких сили взаємодії між однорідними і різнорідними молекулами (А – А, В – В і А – В) неоднакові. Реальні розчини не підкоряються законам ідеальних розчинів. Відхилення можуть бути як позитивними, так і негативними. Якщо тиск пари над реальним розчином більше, ніж над ідеальним розчином того ж складу, відхилення від закону Рауля називають позитивним, а якщо менше - негативним.

Знак і величина відхилення залежать від природи розчинника і розчиненої речовини. Позитивні відхилення виникають у тому випадку, коли енергія взаємодії різнойменних молекул (А–В) менше, ніж однойменних (А–А, В–В). У цьому випадку сила взаємодії між молекулами в розчині менше і вони легше переходять у пару. Утворення такого розчину супроводжується поглинанням теплоти та збільшенням об'єму. Прикладом може бути система гексан – спирт. Негативні відхилення спостерігаються тоді, коли енергія взаємодії різнойменних молекул більше, ніж енергія взаємодії однойменних молекул. Утворення такого розчину супроводжується виділенням теплоти та зменшенням об'єму. Приклад – система ефір – хлороформ.

Стосовно неідеальних розчинів залишається вірним факт, що при утворенні розчину  $\Delta G$  зменшується, а  $S$  збільшується. Однак залежність  $\Delta G$  і  $S$  від тиску і температури і складу більш складна, ніж у випадку ідеальних розчинів. Неідеальні розчини утворюються з виділенням чи поглинанням теплоти, зміною об'єму і теплоємності,

тому для неідеальних розчинів  $\Delta H_{\text{утв}} \neq 0$ ,  $\Delta V_{\text{утв}} \neq 0$ . Різниці між функціями змішування ідеальних і неідеальних розчинів називають **надлишковими функціями**. У випадку ідеального розчину як розчинник, так і розчинена речовина підкоряються закону Рауля і при всіх концентраціях такого розчину можуть бути застосовані рівняння для хімічного потенціалу:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A; \mu_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B,$$

де  $x_A$  і  $x_B$  – мольна частка відповідно розчинника і розчиненої речовини;

$\mu_A^0$  і  $\mu_B^0$  – стандартний хімічний потенціал, що характеризує відповідно розчинник і розчинену речовину в індивідуальному (стандартному) стані (при  $x_A=1$  і  $x_B=1$ ).

У випадку неідеального розчину і розчинник, і розчинена речовина не підкоряються закону Рауля і до таких розчинів застосовують вирази для хімічного потенціалу розчинника і розчиненої речовини в такій формі:

$$\mu_A = \mu_A^0 + RT \ln \frac{P_A}{P_A^0} = \mu_A^0 + RT \ln a_A = \mu_A^0 + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A,$$

$$\mu_B = \mu_B^0 + RT \ln \frac{P_B}{P_B^0} = \mu_B^0 + RT \ln a_B = \mu_B^0 + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B,$$

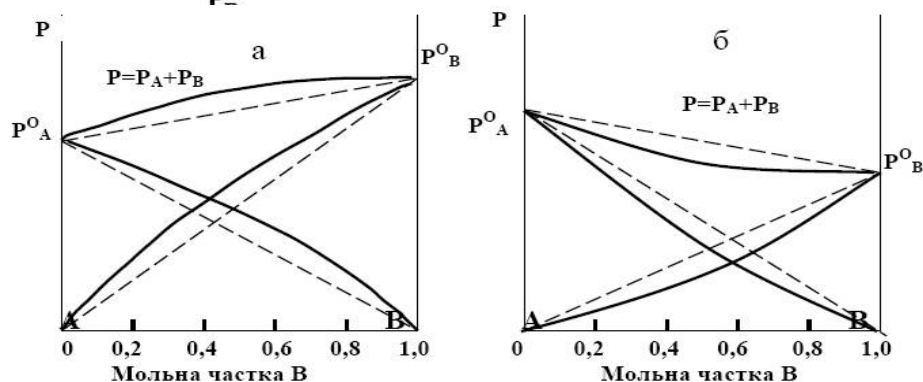


Рис. 4. Системи з позитивними (а) і негативними (б) відхиленнями від закону Рауля

де  $P_A^0$  і  $P_B^0$  – тиски насиченої пари над речовинами А і В в стандартному стані;

$P_A$  і  $P_B$  – тиски насиченої пари речовин А і В над розчином;

$a_A$  і  $a_B$  – активності речовин А і В, які дорівнюють  $P_A/P_A^0$  і  $P_B/P_B^0$ ;

$\gamma_A$  і  $\gamma_B$  – коефіцієнти активності.

Для розчинника в якості стандартного стану звичайно приймають стан чистої речовини, тобто вважають, що  $x_A = a_A = 1$ . В якості стандартного стану розчиненої речовини приймають стан в нескінченно розведеному розчині, коли активність розчиненої речовини дорівнює одиниці:  $a_B = 1$ .

Якщо в систему, що складається з двох взаємно нерозчинних рідин, додати третій компонент, то він розподілиться в них у певному рівноважному співвідношенні. Наприклад, якщо в посудину, що містить водяний і хлороформний шари, додати йод, то він буде розчинятися у воді і хлороформі доти, поки не встановиться динамічна рівновага між фазами. При сталості температури і тиску умовою встановлення рівноваги буде рівність хімічних потенціалів третього ( $i$ -го) компонента в обох фазах:

$$\mu_1 = \mu_2$$

Якщо підставити значення для хімічного потенціалу, то отримаємо рівність

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2,$$

$$\ln \frac{a_1}{a_2} = \frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{RT},$$

де  $a_1$  і  $a_2$  – активності третього компонента в першій і другій фазах.

Оскільки стандартні хімічні потенціали третього компоненту  $\mu_1^0$  і  $\mu_2^0$  є сталими, то сталим є і відношення активностей третього компонента у фазах, тобто:

$$\frac{a_1}{a_2} = D$$

Рівняння є загальним вираженням **закону розподілу**: за сталої температури відношення рівноважних активностей третього компонента в двох взаємно нерозчинних рідинах є величина стала, вона називається **термодинамічною константою розподілу**.

Константа розподілу  $D$  залежить від температури і природи всіх речовин, що утворюють рівноважну систему, але не залежить від концентрації речовини, що розподіляється. Закон розподілу виражається й іншими формулами. Наприклад:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{C_1 \gamma_1}{C_2 \gamma_2} = K_D \frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

де  $\gamma_1, \gamma_2$  – коефіцієнти активності третьої компоненти у відповідних фазах.

Відношення рівноважних концентрацій третьої компоненти в двох взаємно нерозчинних рідинах при постійній температурі називається **коефіцієнтом розподілу**. Коефіцієнт розподілу  $K_D$  на відміну від термодинамічної константи розподілу  $D$  залежить не тільки від температури і природи компонентів системи, але і від іонної сили розчину, тому що від останньої залежать коефіцієнти активності  $\gamma_1$  та  $\gamma_2$ . Для розведених розчинів  $C \rightarrow 0$ ,  $\gamma_1 \rightarrow 1$ ,  $\gamma_2 \rightarrow 1$ , а  $K_D \rightarrow D$ . Умовно прийнято виражати коефіцієнт розподілу відношенням рівноважної концентрації речовини, що розподіляється, в одній фазі ( $C_1$ ) до її концентрації у другій фазі ( $C_2$ ):

$$K_D = \frac{C_1}{C_2}.$$

В. Нернст і М. О. Шилов встановили, що закон розподілу можна застосовувати в тих випадках, коли речовина, що розподіляється, у кожній з рівноважних фаз знаходиться в однаковому молекулярному стані. При дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється, встановлюється складна рівновага між простими й асоційованими молекулами чи іонами в межах кожної фази. Для цих випадків закон розподілу приблизно можна виразити рівнянням

$$K_D = \frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)},$$

де  $\alpha_1, \alpha_2$  – ступені дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється, в кожній з фаз відповідно.

Вивчаючи відхилення від закону розподілу, можна визначати коефіцієнти активності, ступінь дисоціації чи асоціації речовини, що розподіляється.

**Екстракцією** називають процес вилучення речовини, розчиненої в одному розчиннику, іншим розчинником (екстрагентом), що не змішується з першим і краще розчиняє речовину, що витягається. Екстракцію широко застосовують у металургії для видалення сірки і фосфору з рідкого металу. Екстракція заснована на законі розподілу: вилучення речовини тим повніше, чим більше коефіцієнт її розподілу відрізняється від одиниці. Екстракція може бути однократною, коли екстрагент додається в один прийом, і дрібною – додавання екстрагента проводиться порціями в кілька прийомів. Після додавання екстрагента, перемішування і відстоювання проводять поділ фаз і визначають масу витягнутої речовини яким-небудь аналітичним чи фізико-хімічним методом. Для оцінки ступеня витягу необхідно порівняти масу витягнутої речовини з теоретично можливою. Припустимо, що у розчині, об'єм якого  $V_1$  м<sup>3</sup>, міститься  $m_0$  кг речовини, що витягається однократно екстрагентом, об'єм якого  $V_2$  м<sup>3</sup>. Після переходу в екстрагент маси  $m^2$  речовини встановлюється рівновага з відповідними рівноважними концентраціями у двох рідких фазах:

$$C_1 = \frac{m_1}{V_1}; \quad C_2 = \frac{m_2}{V_2} = \frac{(m_0 - m_1)}{V_2},$$

де  $m_1$  – маса речовини, що залишилася не екстрагованою в результаті однократної екстракції.

Приймаючи коефіцієнти активності в обох фазах рівними одиниці, за законом розподілу одержимо:

$$K_D = \frac{C_2}{C_1} = \frac{(m_0 - m_1)V_1}{m_1 V_2},$$

$$m_1 = m_0 \frac{V_1}{K_D V_2 + V_1}.$$

Аналогічне рівняння отримують для дрібної екстракції:

$$m_n = m_0 \left( \frac{V_1}{K_D V_2 + V_1} \right)^n,$$

де  $m_n$  – маса не екстрагованої речовини після  $n$  екстракцій;  
 $V_2$  – об'єм кожної порції екстрагента;

$n$  – число екстракцій.

За допомогою рівнянь розраховують теоретично можливу масу речовини, що екстрагується, як  $m_0 - m_1$  і  $m_0 - m_n$ . Ступінь екстракції при однократній екстракції:

$$\beta = \frac{m_e}{m_0 - m_1},$$

для дрібної екстракції:

$$\beta = \frac{m'_e}{m_0 - m_n},$$

де  $m_e$  і  $m'_e$  - експериментально знайдена маса екстрагованої речовини при однократній і багаторазовій (дрібній) екстракції відповідно.

Після перетворення рівняння воно набуває виду:

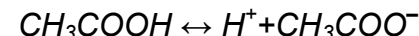
$$m_e = m_0 \left[ 1 - \left( \frac{V_1}{K_D V_2 + V_1} \right)^n \right],$$

і дозволяє визначити число екстракцій  $n$ , необхідне для заданої повноти витягування речовини, яка екстрагується, а також оцінити ступінь екстракції при обраному числі екстракцій.  $m_0 - m_n > m_0 - m_1$ , тобто дрібна (багатократна) екстракція вигідніше однократної. Однак при дрібній екстракції витрачається більше часу й енергії.

**Електролітами** називають речовини, які в розчині або розплаві дисоціюють (розпадаються) на іони і обумовлюють електропровідність розчинів. Кількість іонів кожного знаку визначається стехіометричними коефіцієнтами у формулі електроліту. Оскільки молекула електронейтральна, сума позитивних зарядів завжди дорівнює сумі негативних. Наприклад,  $\text{CaCl}_2$  розпадається на іон  $\text{Ca}^{2+}$  і два іони хлору:  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ . Розчин залишається електронейтральним. Якщо при дисоціації електроліту утворюються лише однозарядні іони, то електроліт називають 1,1-валентним ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ), якщо утворюються двозарядні іони – 2,2-валентним ( $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ). Електроліт, дисоціація якого призводить до утворення лише одного катіона та одного аніона, називають **бінарним електролітом**.

В залежності від ступеню дисоціації електроліти умовно поділяють на сильні і слабкі. До сильних електролітів відносять речовини, що практично цілком розпадаються на іони. Звичайно їхні ґратки побудовані з іонів ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ). До слабких електролітів відносять речовини, що розпадаються на іони лише частково ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$ ). Це головним чином речовини з ковалентним полярним зв'язком. Ступінь дисоціації електроліту залежить від розчинника, температури, концентрації. Так, електроліти, сильні у воді, як правило, дисоціюють у неводних розчинниках частково.

Теорія електролітичної дисоціації С. Арреніуса (1883) є першою науково обґрунтованою теорією розчинів. Відповідно до цієї теорії, процес розпаду речовин у розчині на іони називають **електролітичною дисоціацією**. Згідно з Арреніусом, кислотами є речовини, які дисоціюють на іон водню й аніон, а основами – сполуки, що дисоціюють на гідроксил-іон і катіон. Процесом **нейтралізації** називають реакцію з'єднання  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , що дає молекули води. Сіллю називають сполуки, які дисоціюють з утворенням катіона металу й аніона кислотного залишку. Загальною властивістю майже всіх солей є їхня повна дисоціація у воді. На противагу солям кислоти і основи дисоціюють не цілком. У результаті дисоціації в розчині встановлюються рівноважні концентрації іонів і молекул, які при сталих умовах не змінюються в часі. Наприклад, у системі вода – оцтова кислота встановлюється рівновага:



Кількість молекул, що розпалися на іони в одиницю часу, дорівнює числу молекул, що утворилися за рахунок з'єднання іонів  $\text{H}^+$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .

До реакцій дисоціації застосовуємо закон діючих мас. Константу рівноваги реакції дисоціації називають **константою дисоціації**. Наприклад, вираз для константи дисоціації оцтової кислоти має вигляд:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{C_{\text{H}^+} \times C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

де  $C_{\text{H}^+}$ ,  $C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  – рівноважні концентрації відповідних іонів, моль/л;

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$  - рівноважна концентрація недисоційованих молекул кислоти, моль/л.

Аналогічно, у системі  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{OH}$  встановлюється рівновага

$$\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$$

Константи дисоціації, що виражаються вище записаними рівняннями, називають **класичними** (чи концентраційними) **константами** і позначають  $K_c$  (на відміну від термодинамічних констант, що позначають  $K_a$ ). У загальному вигляді для кислоти  $\text{HA}$  і основи  $\text{BOH}$  (1,1-валентних електролітів):

$$K_{c\text{HA}} = \frac{C_{\text{H}^+} \times C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

$$K_{c\text{BOH}} = \frac{C_{\text{B}^+} \times C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{BOH}}}$$

В рівняннях концентрації катіонів та аніонів попарно рівні, тому що з 1 моля кислоти (основи) виходить нарівно позитивних і негативних іонів. Рівноважні концентрації недисоційованих молекул відповідно дорівнюють:

$$C_{\text{HA}} = C_{\text{HA}}^0 - C_{\text{H}^+}, \quad C_{\text{BOH}} = C_{\text{BOH}}^0 - C_{\text{OH}^-}, \quad \text{де } C_{\text{H}^+} \text{ і } C_{\text{OH}^-}$$

- концентрації дисоційованих молекул, моль/л;
- $C_{\text{HA}}^0$  і  $C_{\text{BOH}}^0$  – вихідні (початкові) концентрації кислоти і основи, моль/л.

Оскільки  $C_{\text{H}^+} \ll C_{\text{HA}}^0$  і  $C_{\text{OH}^-} \ll C_{\text{BOH}}^0$ , то

$$K_{c\text{HA}} = \frac{C_{\text{H}^+}^2}{C_{\text{HA}}^0}; \quad K_{c\text{BOH}} = \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_{\text{BOH}}^0},$$

$$C_{\text{H}^+} = \sqrt{K_{c\text{HA}} C_{\text{HA}}^0} \quad (\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{c\text{HA}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{HA}}),$$

$$C_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{c\text{BOH}} C_{\text{BOH}}^0} \quad (\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{c\text{BOH}} - \frac{1}{2} \lg c_{\text{BOH}}),$$

Величини констант дисоціації  $K_{c\text{HA}}$  і  $K_{c\text{BOH}}$  залежать від природи розчинника, природи електроліту, температури, але не залежать від концентрації електроліту.  $K_{c\text{HA}}$  і  $K_{c\text{BOH}}$  можуть до деякої міри змінюватися в зв'язку з електростатичною взаємодією іонів у

розчині. На противагу константі дисоціації ступінь дисоціації електроліту залежить від концентрації.

**Ступенем електролітичної дисоціації** ( $\alpha$ ) називають відношення числа молекул, що розпалися на іони, до вихідного числа молекул:

$$\alpha = \frac{\text{кількість молекул, що розпалися на іони}}{\text{початкова кількість молекул електроліту}}$$

В загальному вигляді для бінарних електролітів:

$$\alpha = \frac{C_{\text{H}^+}}{C_{\text{HA}}} \quad \text{або} \quad \alpha = \frac{C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{BOH}}}$$

Якщо в рівняння підставити значення рівноважних концентрацій іонів і недисоційованих молекул:  $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$ , то одержують рівняння:

$$K_c = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha},$$

яке, називають **законом розведення Оствальда**.

При невеликих значеннях  $\alpha$ , можна вважати, що  $1 - \alpha \approx 1$  і:

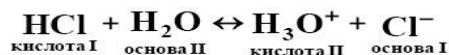
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_c}{C}}$$

Як видно, ступінь дисоціації зростає обернено пропорційно кореню квадратному з концентрації електроліту. Наприклад, при зменшенні концентрації в 100 разів ступінь дисоціації зростає в 10 разів. Ступінь дисоціації електроліту залежить не тільки від концентрації, але і від природи розчинника, електроліту і температури.

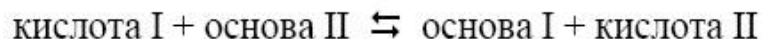
Оскільки теорія Арреніуса не враховувала роль розчинника і взаємодії з ним розчиненої речовини, вона не могла пояснити багато експериментальних даних по електричній провідності, по залежності ступеня дисоціації електролітів від концентрації тощо. У зв'язку з цим у першій половині XX сторіччя було запропоновано багато інших теорій, з яких найбільш визнаною виявилася **протонна теорія Бренстеда – Лоурі** (1923).

Відповідно до протонної теорії, кислота – це речовина, здатна віддавати іон водню (протон); основа – речовина, здатна

приєднувати протон. Втрачаючи протон, кислота перетворюється в основу, що є потенційним акцептором протона. Таку основу називають сполученою з вихідною кислотою. Наприклад, в реакції:



де  $\text{Cl}^-$  іон є сполученою основою з кислотою  $\text{HCl}$ , а іон  $\text{H}_3\text{O}^+$  – сполученою кислотою з основою  $\text{H}_2\text{O}$ . Важливо підкреслити, що кислотні властивості якої-небудь речовини проявляються тільки в присутності акцептора протона, а основні властивості – у присутності донора протона. Реакцію нейтралізації можна виразити рівнянням:

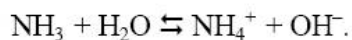
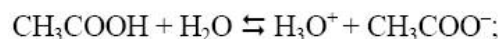


Цей процес самочинно відбувається в напрямку утворення більш слабкої кислоти і більш слабкої основи. Якщо розчинник (позначимо його як HS) виступає в ролі донора протону, то реакції дисоціації основи (B) і кислоти (HA) можна виразити рівняннями (у загальному виді):



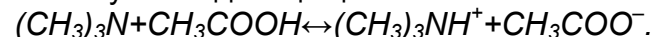
Як видно, кислоти і основи можуть бути аніонами, катіонами і електронейтральними молекулами.

У воді однаково можливі дисоціація і кислот і основ:



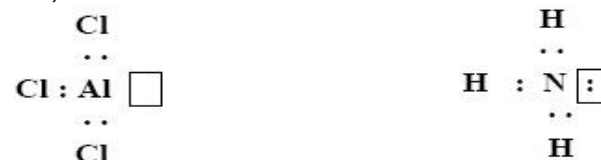
В першій реакції вода виконує роль основи, а в другий – роль кислоти. Розчинники, що мають і кислотні, і основні властивості, називають **амфіпротоонними**. Ступінь взаємодії розчиненої кислоти (основи) з розчинником істотно залежить від його здатності віддавати чи приймати протон. Наприклад,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  у водних розчинах є сильними кислотами. Якщо замість води, як розчинника, взяти льодяну оцтову кислоту – більш слабкий акцептор протонів, то лише хлорна кислота залишається сильною. Кислоти  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  у льодяній оцтовій кислоті дуже слабкі і реакції дисоціації (наприклад,  $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{Cl}^-$ ) зміщені вліво. Розчинники, у яких у більшому ступені виражена здатність до виділення протона, чим до його приєднання, називають

**протогенними**. В таких розчинниках утрудняється дисоціація кислот, але полегшується дисоціація основ:



Дисоціація кислот викликається спорідненістю розчинника до протона кислоти. Чим більше ця спорідненість, тим легше дисоціює кислота. Розчинники, у яких переважає спорідненість до протона, називають **протофільними**. У протофільному розчиннику (наприклад, рідкому аміаку) дуже слабка кислота  $\text{HCN}$  є сильною. Рівновага реакції:  $\text{HCN} + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$  зсунута вправо. При дисоціації кислот утворюються іони ліонію ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , у загальному виді  $\text{SH}_3^+$ ). При дисоціації основ утворюються іони ліату ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , у загальному вигляді  $\text{S}^{2-}$ ). Іони ліонію й іони ліату є найбільш сильними кислотами і основами в даному розчиннику.

Більш загальну точку зору на природу кислот та основ запропонував **Г. Льюїс**. Він визначив кислоту як акцептор, а основу – як донор пари електронів. Наприклад, хлорид алюмінію є типовою кислотою Льюїса, а аміак – основою:



Теорія Льюїса не протиричить теорії Бренстеда, вона розширює коло кислотно-основних взаємодій і дуже корисна для пояснення механізму багатьох органічних реакцій.

Вант-Гофф, вивчаючи осмотичний тиск розчинів електrolітів, з'ясував, що в таких розчинах осмотичний тиск більше теоретичного. В зв'язку з цим для електrolітів довелося ввести додатковий множник, який названо **ізотонічним коефіцієнтом**:

$$\pi = iCRT$$

Ізотонічний коефіцієнт показує в скільки разів завдяки дисоціації збільшується кількість (концентрація) частинок в розчині електrolіту. Якби дисоціація була повною, то ізотонічний коефіцієнт співпадав би з кількістю іонів в молекулі електrolіту  $v$  (для  $\text{NaCl}$   $v = 2$ ; для  $\text{FeCl}_3$   $v = 4$ ). Між величинами концентрації  $C$ , ступеню дисоціації  $\alpha$ , ізотонічним коефіцієнтом  $i$  та кількістю іонів в молекулі електrolіту  $v$  існує простий зв'язок:



$$i = 1 + \alpha(v - 1),$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}.$$

Збільшення частинок в розчині електроліту призводить до збільшення величин  $\Delta T_{\text{кип}}$  та  $\Delta T_3$ . В цих формулах для розчинів електролітів теж доводиться вводити ізотонічний коефіцієнт:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_{\text{еб}} \cdot C_m$$

$$\Delta T_3 = i K_{\text{кр}} \cdot C_m$$

Константи дисоціації електролітів не повинні змінюватися зі зміною концентрації розчину, але в випадку значного підвищення концентрації (більше ніж 0,001 моль на літр) кількість іонів в розчині збільшується настільки, що сила взаємодій іонів між собою та з частинками розчинника стає великою, що призводить до певної зміни в константі дисоціації. Це явище кількісно враховується параметром, який називається активністю  $a$ .

**Активність** називається величина, підстановка якої замість концентрації в термодинамічні рівняння для ідеальних розчинів робить ці рівняння придатними для кількісного опису реальних розчинів. Таким чином активність замінює собою концентрацію реальних розчинів, в тому числі для розчинів електролітів. Вона має розмірності та властивості концентрації. Між активністю та концентрацією існує простий зв'язок:

$$a_B = \gamma_B C_B$$

де  $a_B$  – активність речовини В, моль на літр;

$C_B$  – концентрація речовини В, моль на літр;

$\gamma_B$  – мольний коефіцієнт активності, безрозмірна величина.

Слід зазначити, що поняття активності застосовується для реальних розчинів – електролітів, неелектролітів, газів, незалежно від природи розчинників. Коефіцієнт активності  $i$  та активність змінюються зі зміною концентрацій таким чином, що підстановка  $a$  замість  $C$  в вираз для константи дисоціації дає завжди сталу величину чисельного значення константи. Таким чином рівняння перетворюється на:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{C_{H^+} \gamma_{H^+} \times C_{A^-} \gamma_{A^-}}{C_{HA} \gamma_{HA}} = K_c \frac{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}}{\gamma_{HA}}$$

де  $K_a$  – термодинамічна константа дисоціації, вона не змінюється зі зміною концентрації розчину.

В дуже розведених розчинах коефіцієнти активності дорівнюють одиниці, тобто активність дорівнює концентрації. Якщо концентрацію збільшувати, то значення коефіцієнту активності відхиляються від одиниці (в більшості випадків зменшуються, хоча для дуже концентрованих розчинів можуть бути більше одиниці). Для електролітів коефіцієнт активності майже не залежить від природи електроліту і в значній мірі залежить від концентрації, точніше від іонної сили розчину.

**Іонна сила розчину** – це величина, яка характеризує силу електростатичної взаємодії іонів в розчині електролітів. Вона визначається концентрацією іонів та їх зарядом:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2,$$

де  $I$  – іонна сила електроліту;

$C_i$  – концентрація  $i$ -того іону;

$z_i$  – заряд  $i$ -того іону.

Обчислюючи іонну силу електроліту, слід брати до уваги, що концентрація іону дорівнює добутку концентрації електроліту на ступінь дисоціації. Приклади величин коефіцієнтів активностей наведені в табл. 2.

Таблиця -2 - Орієнтовні значення коефіцієнтів активності деяких іонів в водних розчинах

Іонна сила розчину $I$	Коефіцієнт активності $\gamma$		
однозарядні іони	двозарядні іони	трьохзарядні іони	
0	1,00	1,00	1,00
0,001	0,97	0,87	0,73
0,002	0,95	0,82	0,64
0,005	0,93	0,74	0,51
0,01	0,90	0,66	0,39
0,05	0,81	0,44	0,15
0,1	0,76	0,33	0,08

Є багато доказів того, що сильні електроліти дисоціюють в водних розчинах практично цілком, тобто в розчинах таких речовин концентрація недисоційованих молекул практично нульова. Не дивлячись на ці факти, ефективна (активна) концентрація їх розчинів часто є нижче загальної (аналітичної) концентрації. Для пояснення цього факту існує **електростатична теорія Дебая і Хюккеля**. Вона описує вплив електростатичної взаємодії між іонами на різноманітні властивості розчинів і пояснює причину зменшення активної концентрації електроліту. Головна ідея теорії полягає в наявності навкруги кожного іону так званої іонної атмосфери. Між іонами завдяки їхнім зарядам існують сили тяжіння і сили відштовхування, завдяки чому кожен іон оточений іонами протилежного знаку. Іонна атмосфера вміщує іони різних знаків, але в середньому навкруги позитивного іону є надлишок негативних іонів і навпаки. Густина іонної атмосфери максимальна біля центрального іону і в міру віддалення зменшується. На певній відстані, яку можна вважати межею іонної атмосфери, кількість різнойменних іонів стає однаковою. Товщина іонної атмосфери ( $1/\chi$ ) ввійшла в вираз для коефіцієнта активності:

$$\lg \gamma_{\pm} = -[z_K z_A] \frac{e^2}{2\epsilon kT} \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A I}{1000\epsilon kT}},$$

де  $\gamma$  – середній коефіцієнт активності;

$e$  – одиничний електричний заряд, тобто заряд електрона;

$\epsilon$  – діелектрична проникність розчинника, яка вказує, у скільки разів тяжіння або відштовхування між іонами менше в розчиннику, ніж в вакуумі;

$k$  – константа Больцмана;

$N_A$  – стала Авогадро;

$z_K$  та  $z_A$  – заряди катіону та аніону електроліту;

$I$  – іонна сила розчину.

Товщина іонної атмосфери:

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{1000\epsilon kT}{8\pi e^2 N_A I}}$$

зменшується зі зростанням концентрації іонів, тобто із зростанням іонної сили розчину  $I$ . Зростання температури  $T$  призводить до

збільшення товщини іонної атмосфери, але при цьому зменшується діелектрична проникність  $\epsilon$ , що дає протилежний ефект. Добре видно з рівнянь, що товщина іонної атмосфери залежить від тих же факторів, що і коефіцієнт активності (температури, діелектричної проникності, зарядів іонів, іонної сили розчину). Теорія Дебая і Хюккеля виводить такий вираз для коефіцієнта активності іону:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A z_K z_A \sqrt{I}$$

Це рівняння відоме як **граничний закон Дебая**. В ньому коефіцієнт  $A$ :

$$A = \frac{1}{2,303} \sqrt{\frac{2\pi N_A \rho_0}{1000}} \left( \frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{2}{3}} = \frac{1,8245 \cdot 10^6 \rho_0^{\frac{1}{2}}}{(\epsilon T)^{\frac{3}{2}}}$$

називають **граничним коефіцієнтом або коефіцієнтом граничного закону Дебая** ( $\rho_0$  – густина розчинника). Для 1,1-валентного електроліту іонна сила дорівнює концентрації ( $I = C$ ),  $z_K = z_A = 1$ . Приймаючи до уваги, що 78,5, отримують  $A = 0,508$ . Звідси:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,508 \sqrt{C}$$

В другому наближенні теорія Дебая-Хюккеля для коефіцієнта активності дає вираз:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A z_K z_A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}},$$

де  $a$  – емпірична константа, яка відображає розмір іонів, вона вибирається таким чином, аби розраховані за рівнянням коефіцієнти активності співпадали з дослідними.

За величиною константа  $a$  близька до розміру іонів ( $\approx 10^{-8}$  см). Коефіцієнт  $B$  розраховують за рівнянням:

$$B = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{1000\epsilon kT}} \rho_0^{\frac{1}{2}} = 50,289 \cdot 10^8 \sqrt{\frac{\rho_0}{\epsilon T}}.$$

Для води при 25 °C  $B = 0,3287 \cdot 10^8$  і мало змінюється з температурою. Рівняння для водних розчинів може бути застосовано до іонної сили  $\sim 0,1$ . Для більш широкої області

концентрацій електроліту застосовується рівняння, яке називають третім наближенням Дебая:

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A z_K z_A \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} + bI,$$

де  $bI$  характеризує лінійну залежність  $\lg \gamma = f(I)$ . Коефіцієнт  $b$  визначають з експериментальних даних по залежності  $\lg \gamma$  від концентрації. В рівняннях  $\gamma$  – середній іонний коефіцієнт активності, він являє собою середнє арифметичне коефіцієнтів активності, яке характеризує даний електроліт загалом. Для 1,1-валентного електроліту:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ + \gamma_-}$$

Для електроліту, що розпадається в розчині на  $u^+$  позитивних і  $u^-$  негативних іонів, середній іонний коефіцієнт активності обчислюють за формулою:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[1]{\gamma_+^{v_+} \times \gamma_-^{v_-}}$$

де  $u = u^+ + u^-$ .

Коефіцієнт активності іонів в розчині сильного електроліту, як і слабого електроліту, показує міру відхилення властивостей реального розчину від властивостей ідеального розчину, що знаходиться в стандартному стані. Для розчинів сильних електролітів як стандартний стан приймають не чистий стан даної речовини, а стан розчину при повній дисоціації електроліту і при відсутності електростатичної взаємодії між іонами.

Лінійна залежність спостерігається лише для вузької області концентрацій (сильно розбавлених розчинів). Граничний закон справедливий тільки для розчинів з іонною силою  $I < 0,05$  моль/л. Ще нижче концентраційний кордон застосовності граничного закону для неводних розчинів з низькою діелектричною проникністю. Обмеженість застосування граничного закону Дебая пояснюється припущеннями, які були зроблені при математичному виведенні рівнянь. Вказані припущення полягають в тому, що: 1) замість взаємодії іонів розглядається взаємодія іону з оточуючою його іонною атмосферою; 2) замість зарядів окремих іонів розглядається безперервне електричне поле; 3) передбачається, що розподіл іонів

в іонній атмосфері підкоряється класичній статистиці; 4) з усіх видів взаємодії між іонами враховується тільки електростатична взаємодія; 5) не враховуються сольватація і асоціація іонів.

Однак, незважаючи на обмеженість застосування граничного закону, він має велике теоретичне значення, оскільки він обґрунтував існуючу і виявлену експериментально залежність  $\lg \gamma = f(\sqrt{I})$ . З граничного закону можна знайти коефіцієнт активності. Коефіцієнти активності визначають також по іонній силі розчину і експериментально ебуліоскопічним, кріоскопічним або осмотичним методом, методом ЕРС або по зниженню тиску насиченої пари розчинника над розчином. Знаючи коефіцієнт активності, можна визначити інші властивості розчину, в тому числі і активність:

$$a_{\pm} = C_{\pm} \gamma_{\pm}$$

де  $a$ ,  $C$  – середні іонні активність і молярність, моль/л;

$\gamma$  – середній коефіцієнт активності.

Середня іонна молярність є середньою молярностей відповідних іонів електроліту і характеризує властивості розчину електроліту загалом:

$$c_{\pm} = \left( v_+^{v_+} c_+^{v_+} v_-^{v_-} c_-^{v_-} \right)^{1/v},$$

де  $u = u^+ + u^-$ .

Для нескінченно розбавленого розчину  $\gamma = 1$ . По мірі підвищення концентрації  $\gamma$  спочатку зменшується, а потім зростає, але залишається переважно менше одиниці. Лише у виняткових випадках коефіцієнт активності може бути більшим одиниці. Для кінцевих концентрацій розчинів сильних електролітів  $a < C$ . Теорія Дебая і Хюккеля пояснює цей факт тим, що взаємне тяжіння іонів посилюється з підвищенням концентрації розчину внаслідок зменшення середньої відстані між іонами. Посилення взаємного тяжіння іонів призводить до зміни властивостей в тому напрямі, як діяло б часткове об'єднання іонів в молекули, тобто зменшення ступеню дисоціації.

Теорія Дебая і Хюккеля пояснила багато властивостей розчинів сильних електролітів. Однак за допомогою цієї теорії неможливо пояснити наявність аномальної електричної провідності, вперше виявленої І. А. Каблуковим (1870) при дослідженні розчинів

в аміловому спирті. Звичайно питома електрична провідність концентрованих розчинів зменшується з доданням електроліту. Каблуков виявив факт збільшення питомої електропровідності з подальшим зростанням концентрації  $HCl$ . Подібна концентраційна залежність питомої електропровідності була згодом виявлена в інших неводних і водних розчинах. Сучасні теорії розчинів електролітів пояснюють аномальну електричну провідність утворенням іонних асоціатів. У певній області концентрацій в розчині утворюються іонні пари типу  $K^+A^-$ , які зменшують електропровідність. При збільшенні концентрації до іонної пари приєднується третій іон. Утворюються трійники типу  $K^+A^-K^+$  або  $A^-K^+A^-$ , які мають електричний заряд і здатні переносити струм. У зв'язку з цим питома електропровідність зростає.

Теорія утворення **іонних асоціатів** вперше запропонована В. К. Семенченко (1924), а потім детально розглянута Н. Бьєрумом (1926). В теорії іонної асоціації доведено, що іони утворюють асоціат, якщо знаходяться на відстані, меншій ніж:

$$3,57 \cdot 10^{-10} \cdot Z_K Z_A$$

Константа асоціації пов'язана з константою дисоціації співвідношенням:

$$K_{acc} = \frac{1}{K_c}$$

Іони взаємодіють не тільки один з одним, але і з молекулами розчинника. Характер цих взаємодій є різним і залежить від типу іонів і природи сил, діючих між ними (короткодійних і далекодійних). Взаємодії між частинками в розчині завдяки короткодійним силам можуть бути сильними і слабкими.

Сильні хімічні взаємодії спостерігаються між іонами і молекулами розчинника і супроводжуються узагальненням електронів. Прикладами можуть бути взаємодії іона  $H^+$  і  $H_2O$ , іонів металу і води, що призводять до утворення іону гідроксонія  $H_3O^+$ , аквакомплексів типу:



Слабкі хімічні взаємодії спостерігаються між молекулами і іонами, при цьому утворюються комплекси типу  $HA \cdots A^-$ . Під

сольватацією (гідратацією) розуміють сукупність енергетичних і структурних змін, що відбуваються в розчині при взаємодії частинок розчиненої речовини з молекулами розчинника (води).

Згідно з теорією сольватації, навколо частинки розчиненої речовини розташовані дві сольватні оболонки: первинна і вторинна. В первинну сольватну оболонку входять молекули розчинника, що здійснюють рухи в розчині разом з частинкою речовини. Число молекул розчинника в первинній сольватній оболонці називають **координаційним числом сольватації**. Значення його залежить від природи розчиненої речовини і розчинника. У вторинну сольватну оболонку входять молекули розчинника, що знаходяться від частки розчиненої речовини на великій відстані. Сольватація сильно виявляється у водних розчинах електролітів за рахунок взаємодії іонів з полярними молекулами води (гідратація). Термодинамічна стійкість сольватів визначається величиною енергії Гіббса ( $\Delta G_{сол}$ ). Оскільки  $\Delta G_{сол} = \Delta H_{сол} - T\Delta S_{сол}$ , то чим менше  $\Delta G_{сол}$ , тим стійкішим буде комплекс. Основний внесок у величину  $\Delta G_{сол}$  вносить ентальпія сольватації  $\Delta H_{сол}$ , яку знаходять з співвідношення:

$$\Delta H_{int} = \Delta H_{гр} + \Delta H_{сол},$$

де  $\Delta H_{int}$  – перша інтегральна теплота розчинення речовини в даному розчиннику;

$\Delta H_{гр}$  – енергія кристалічної ґратки розчиненої речовини.

$$\Delta H_{сол} = \Delta H_{K_{сгр}} + \Delta H_{A_{сол}}$$

де  $\Delta H_{K_{сгр}}$  та  $\Delta H_{A_{сол}}$  – ентальпії сольватації катіону та аніону відповідно.

Енергію кристалічної ґратки розраховують, а ентальпії розчинення речовин вимірюють з допомогою калориметру.

### Питання для самоконтролю

1. Загальні властивості розчинів. Рідкі розчини. Способи вираження складу розчинів. Розчини газів в рідинах. Процеси розчинення твердих речовин. Закон Генрі. Вплив температури на розчинення. Сольватна теорія Д.І. Менделєєва.
2. Розбавлені розчини. Зниження тиску насиченої пари розчинника. Осмотичний тиск. Тиск пари розбавленого розчину. Температура

замерзання і кипіння розбавлених розчинів. Розбавлені розчини неелектролітів. Закони Вант-Гоффа і Рауля.

3. Тиск парів і перегонка рідких сумішей. Склад пари розчину. Системи з мінімумом або максимумом тиску парів. Азеотропні суміші. Тиск насиченої пари в ідеальних системах. Правило важеля. Ректифікація. Дистиляція подвійних сумішей.

4. Системи із рідин з обмеженою розчинністю. Рідини, які частково змішуються. Екстракція. Перегонка з водяною парою. Тиск насиченої пари в системах з обмеженою взаємною розчинністю компонентів та в системах з взаємно нерозчинних рідин.

5. Електроліз. Два роди провідників. Електропровідність газів. Хімічні процеси при електролізі. Кількісні закони електролізу. Кулонометрія.

6. Електропровідність. Питома і еквівалентна електропровідність. Швидкість руху іонів. Числа переносу. Кондуктометрія.

7. Електролітична дисоціація. Теорія сильних електролітів. Термодинамічні і хімічні властивості розчинів електролітів. Закони розбавлення. Вплив розчинників на електролітичну дисоціацію. Залежність напрямку і ступені дисоціації від характеру хімічного зв'язку і будови молекули. Константа дисоціації слабких електролітів. Дисоціація різних електролітів і реакції між ними. Добуток розчинності.

### Експериментальна частина

#### Демонстраційний дослід

#### Явища тургору і плазмолізу в системі з напівпроникними плівками

*Реактиви та обладнання:* Хлорид або нітрат натрію, свіжозрізане листя коренеплодів (наприклад, буряка), 2 штативи для пробірок, 11 пробірок.

В шість пробірок вставлених до штативу, приливають на половину їх висоти розчин хлориду натрію наступних концентрацій: 0 (чиста вода), 0,01; 0,1; 1,0; 3,0; 4,0 моль/л. В кожну з цих пробірок опускають по одному свіжому зрізаному листку буряка, зануривши його черешок у розчин. Листя повинні бути, за можливістю однаковими, здоровими, у стані нормального тургору. Приблизно

через 2 год. після початку досліду в частині пробірок листя залишаються практично без змін, тобто такими ж свіжими, як і до початку досліду. В іншій частині пробірок листя дещо прив'яли (стан плазмолізу), причому чим більша концентрація хлориду натрію в розчині, тим більше прив'яло листя.

#### Дослід 1. Визначення молекулярної маси розчиненої речовини (неелектроліту) методом кріоскопії

*Реактиви та обладнання:* Кріоскоп (рис.5), термометр для кріоскопії з ціною поділки 0,1°C, піпетки, циліндр, секундомір, дистильована вода, наважка невідомої речовини.

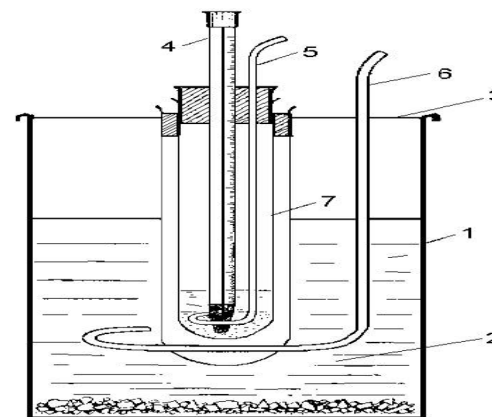


Рис. 5. Кріоскоп:

1 – стакан; 2 – вода з льодом; 3 – кришка; 4 – термометр; 5, 6 – мішалки; 7 – пробірка

#### Хід роботи.

1. Зібрати кріоскоп, для чого стакан 1 ємністю 1...2 л заповнити охолоджуючою сумішшю (лід, вода, кухонна сіль). Суміш повинна бути такої консистенції, щоб мішалка 4 вільно у ній рухалась. При роботі з водними розчинами температура охолоджуючої суміші має бути на 5...7° нижче нуля. Влити в пробірку піпеткою 10...15 мл розчинника, занурити термометр так, щоб резервуар з ртуттю весь був у розчиннику і не торкався до дна і стінок пробірки. (При проведенні точних вимірювань для зменшення швидкості

тепловіддачі пробірку роблять двостінною і користуються диференціальним термометром Бекмана, який має шкалу, розділену на  $5,5...6,0^\circ$  з ціною поділки  $0,01$  або  $0,005^\circ\text{C}$ . На ньому визначають не абсолютну температуру, а тільки різницю температур). При визначенні температури замерзання чистої води потрібно весь час мішалку 5 повільно переміщати у рідині, уважно стежачи за показаннями термометра.

2. Приблизно при  $+5^\circ$  потрібно включити секундомір, а наступні показання термометра записувати через кожні  $15...20$  с. На початку кристалізації ртуть почне підійматися (якщо вода переохолодиться, рис. 6) або просто зупиниться, якщо переохолодження немає, і стоятиме на певній висоті протягом часу кристалізації. Цю температуру слід записати. Це буде температура замерзання розчинника ( $t_3^0$ ). Точку замерзання розчинника необхідно визначити тричі й знайти її середнє значення. Для цього пробірку з розчинником після кожного визначення треба перенести у воду з кімнатною температурою, щоб розплавити кристали льоду, а потім розчинник знову охолоджувати в кріоскопі. Побудувати графік залежності  $t, ^\circ\text{C}$  від часу експерименту для чистої води (рис.6, крива «вода»).

3. На терезах зважити  $0,2...0,9$  г досліджуваної речовини, перенести її у пробірку з розчинником і приготувати розчин. Потрібно уважно стежити, щоб досліджувана речовина розчинилась повністю.

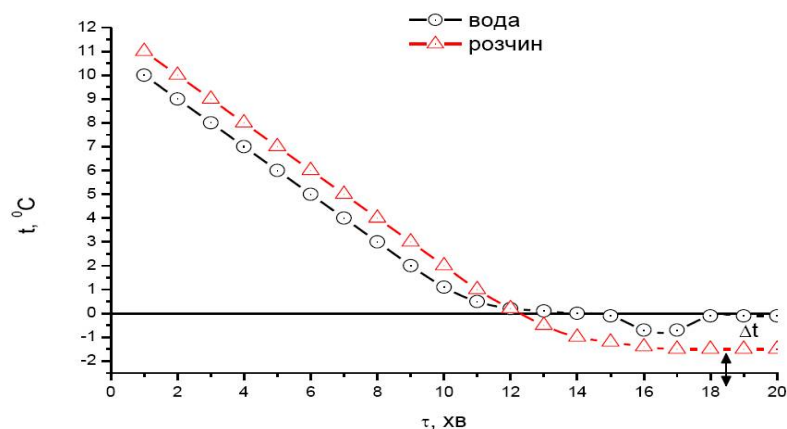


Рис.6. Визначення температури замерзання розчину

4. Визначити температуру замерзання розчину. Цю температуру також визначають тричі й беруть середнє значення ( $t_3$ ), і по одержаних даних будують графік залежності  $t, ^\circ\text{C}$  розчину від часу експерименту (рис. 6, крива «розчин»).

5. Знаючи температуру замерзання розчину  $t_3$  та розчинника  $t_3^0$ , обчислити  $\Delta t_3$  і молекулярну масу досліджуваної речовини. В якості досліджуваної речовини беруть водорозчинні неелектроліти органічного і біологічного походження (цукор, глюкозу, карбамід (сечовина), тощо).

Результати спостережень записують в таблицю:

Температура замерзання розчинника, $t_1, ^\circ\text{C}$				Температура замерзання, досліджуваного розчину, $t_2, ^\circ\text{C}$				$\Delta t_3 = t_2 - t_1$	$M = (K \cdot 000g) / (\Delta t_3 \cdot G)$
1	2	3	Середня т-ра	Назва розчину	1	2	3	Середня т-ра	

### Дослід 2. Визначення ізотонічного коефіцієнта і ступеня дисоціації розчину електроліту методом кріоскопії

**Реактиви та обладнання:** кріоскоп, термометр для кріоскопії з ціною поділки  $0,1^\circ\text{C}$ , піпетки, циліндр, секундомір, дистильована вода, розчини електролітів різної концентрації  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ , клітинний сік, сік з томатів, огірків, яблук, моркви і ін., водні витяжки з торфу та різних ґрунтів.

Методика кріоскопічних досліджень електролітів не відрізняється від описаної в досліді 1. Слід провести виміри двох розчинів:

- слабого електроліту з подальшим розрахунком осмотичного тиску, ізотонічного коефіцієнта, ступеня дисоціації і константи дисоціації;
- сильного електроліту і обчислити осмотичний тиск та осмотичний коефіцієнт  $g$ .

Оскільки величина  $\alpha$  для слабких електролітів мала, проведення кріоскопічних вимірювань таких розчинів потребує складної апаратури. Тому визначають  $\alpha$  лише для розчину сильного електроліту, а розрахунки здійснюють двома описаними вище

способами згідно з теорією електролітичної дисоціації Арреніуса і теорією сильних електролітів.

### Приклади

**Приклад 1.** Визначити температуру замерзання 3%-ного розчину глюкози, якщо  $E_{\text{кр}}=1,86$ .

*Рішення:* Розрахуємо молярну концентрацію розчину глюкози: в 97 г  $H_2O$  міститься 3 г глюкози в 1000 г  $H_2O$  міститься 30,92 г глюкози:  $m=30,92/180=0,172$  моль/кг. Таким чином,  $\Delta t_z = 0,172 \times 1,86 = 0,311$  і  $t_z = -0,31$ .

**Приклад 2.** Визначити ступінь дисоціації хлороцтової кислоти у розчині, якщо в 100 г води міститься 1 г  $CH_2ClCOOH$ . Зниження температури замерзання цього розчину дорівнює 0,218.

*Рішення:* Розрахуємо молярну концентрацію хлороцтової кислоти: в 1000 г  $H_2O$  міститься 10 г кислоти, що складає:  $m=10/94,5=0,105$ , моль/кг. Знайдемо коефіцієнт Вант-Гоффа:  $\Delta t_z = 1,86$  іС;  $i=\Delta t_z/1,86C=0,218/(0,105 \times 1,86)=1,11$ ;  $\alpha=(i-1)/(n-1)=(1,11-1)/(2-1)=0,11$  або 11%.

**Приклад 3.** Чи ізотонічні 0,6%-ий розчин сечовини і 0,05М розчин хлористого натрію, якщо останній повністю дисоційований.

*Рішення:* Знайдемо осмотичний тиск сечовини  $CO(NH_2)_2$ ,  $M=60$ . В 99,4 г  $H_2O$  міститься 0,6 г сечовини. В 1000 г  $H_2O$  міститься  $g$  г сечовини,  $g=1000 \times 0,6/99,4=6,04$  г. Тоді:  $m=60g/M=6,04/60=0,1$  моль/кг. Знаходимо осмотичний тиск розчину сечовини:  $P_1=cRT=0,1 \times 0,082 \times 273=2,24$  атм. Знаходимо осмотичний тиск 0,05М розчину  $NaCl$ :  $P_2=icRT$ . Для повністю дисоційованого розчину електроліту, коли  $\alpha=1$ , то  $i=2$ ;  $P_2=2 \times 0,05 \times 0,082 \times 273=2,24$  атм. Оскільки  $P_1=P_2$ , то ці розчини ізотонічні.

### Питання для самоконтролю і задачі

1. Яку систему називають істинним розчином і чим він відрізняється від колоїдного?
2. Які одиниці використовують для визначення концентрації розчину?
3. Чим пояснити, що розчини киплять при вищій, а замерзають при нижчій температурі, ніж чисті розчинники?

4. Що таке осмос, яке його значення в біології? Як експериментально визначають осмотичний тиск розчинів?
5. Сформулюйте закони Рауля і Вант-Гоффа? Напишіть рівняння для обчислення осмотичного тиску розчину?
6. Яке значення мали методи кріоскопії та ебуліоскопії у розвитку хімії? Які величини можна розрахувати, вимірявши  $\Delta T$  кипіння і  $\Delta T$  кристалізації розчинів неелектролітів та електролітів?
7. Які розчини називають ізотонічними, гіпертонічними, гіпотонічними?
8. Виведіть рівняння для розрахунку осмотичного тиску розчину з результатів кріоскопічних досліджень.
9. Який метод (кріоскопії чи ебуліоскопії) краще використовувати для визначення осмотичного тиску соку рослини?
10. Викладіть основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса і теорії сильних електролітів.
11. Що таке ступінь і константа електролітичної дисоціації? Якими методами їх визначають?
12. Який фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта  $i$ , як його визначають? Напишіть рівняння, яке зв'язує величину  $i$  із ступенем дисоціації електроліту?
13. Чи залежить ізотонічний коефіцієнт  $i$  від температури та концентрації розчину?
14. Чому поряд з концентрацією для характеристики розчинів електролітів потрібно ввести ще їх активність? Як залежить коефіцієнт активності від температури і концентрації розчину?
15. Що таке осмотичний коефіцієнт розчинів сильних електролітів, як його визначають?
16. Зниження температури замерзання розчину неелектроліту, що містить 29,5 г речовини в 100 г води, дорівнює 1,6. Визначити молекулярну масу речовини. Відповідь: 342.
17. Осмотичний тиск розчину сахарози при  $0^\circ\text{C}$  дорівнює 3,5 атм. Скільки грамів сахарози міститься в одному літрі води? Відповідь: 53,4 г.
18. Яку кількість гліцерину потрібно розчинити в 500 мл води, щоб осмотичний тиск його розчину при  $18^\circ\text{C}$  дорівнював 3 атм. Відповідь: 5,75 г.

19. Визначити дисперсію розчину неелектроліту, якщо його осмотичний тиск при  $0^{\circ}\text{C}$  дорівнює 4,92 атм. Відповідь:  $\Delta t_3 = 0,409$ .
20. Визначити зниження температури замерзання крові, якщо осмотичний тиск при  $37^{\circ}\text{C}$  дорівнює 7,63 атм. Відповідь:  $\Delta t_3 = 0,56$ .
21. Визначити молярну і процентну концентрації розчину хлористого натрію, що замерзає при температурі  $-0,56^{\circ}\text{C}$ , при умові що сіль повністю продисоціювала, густина розчину  $1\text{ г/см}^3$ . Відповідь: 0,15 моль/л, 0,88%.
22. Визначити молярну концентрацію розчину сахарози, що ізотонічна крові. Відповідь: 0,3 моль/л.
23. Осмотичний тиск розчину гемоглобіну в воді, що містить 124 г/л при  $17^{\circ}\text{C}$ , дорівнює 0,0435 атм. Визначити молекулярну масу гемоглобіну. Відповідь: 68000.
24. Дано 10% розчини глюкози і тростникового цукру, визначити який з них замерзає при більш низькій температурі та у якого розчину вищий осмотичний тиск.
25. Скільки грамів глюкози потрібно розчинити в 500 мл 0,5% розчину NaCl ( $\rho = 1\text{ г/см}^3$ ,  $\alpha = 1$ ), для приготування розчину, ізотонічного крові, дисперсія якої 0,56? Відповідь: 11,8 г.
26. Температура замерзання ґрунтового розчину  $-0,38^{\circ}\text{C}$ . Визначити загальну осмотичну концентрацію розчину. Відповідь: 1,19 моль/л.
27. Визначити осмотичну концентрацію крові, якщо її температура замерзання дорівнює  $-0,41^{\circ}\text{C}$ . Відповідь: 220 ммоль/л.
28. Визначити осмотичний тиск крові, якщо осмотична концентрація при  $7^{\circ}\text{C}$  дорівнює 220 ммоль/л. Відповідь: 5,05 атм.
29. Чому дорівнює процентна концентрація розчину NaCl, що ізотонічна крові, осмотична концентрація якої - 220 ммоль/л. Відповідь: 0,64%.
30. Розрахувати осмотичний тиск (в мм.рт.ст.) при  $0^{\circ}\text{C}$  і  $\Delta t_3$  1%-ного розчину альбуміну ( $M = 68000$ ). Відповідь:  $P = 34,1$  мм.рт.ст.,  $\Delta t_3 = 0,00028$ .
31. Дано 1%-ний розчин альбуміну. Яка повинна бути процентна концентрація домішки NaCl ( $\alpha=1$ ), щоб осмотичний тиск збільшився вдвічі? ( $M=68000$ ) . Відповідь: 0,0004%.

32. Температура замерзання крові в нормі  $-0,56^{\circ}\text{C}$ . В патологічному випадку замерзання крові  $-0,8^{\circ}\text{C}$ . Це вказує на осмотичну гіпертонію чи гіпотонію крові? Чому?

## Лабораторна робота № 6. Хімічна переробка рідкого та твердого палива

### Теоретична частина

Нафтою називають маслянисту рідину від жовтого до чорного кольору з характерним запахом і густиною 185–1 040 кг/V. Щойно добута (сира) нафта складається із суміші різних вуглеводнів (від пентану до важких вуглеводнів), мінеральних і механічних домішок (піску, глини), органічних сполук, що містять сірку, кисень, азот тощо. За вмістом сірки нафти поділяють на малосірчисті (0,1–0,5 % сірки), сірчисті (0,5–3 %) і багатосірчисті (3–5 % сірки). Перед тим як подати нафту на переробку, з неї вилучають гази, воду, мінеральні солі, механічні домішки та сірку.

Гази відділяють у резервуарах з пониженим тиском. Відокремлені гази спрямовують на переробку, внаслідок чого отримують газовий бензин, етан, пропан, бутан. Потім з нафти вилучають пісок і глину. Для цього до нафти додають деемульгатори. Знесолюють нафту за допомогою електричного струму. Сірку та сірководень вилучають за допомогою розчинів лугів або амоніаку. Очищену від домішок нафту переробляють для отримання пального, мастил, розчинників, окремих вуглеводнів (полімерів), бітумів, пеки, кислоти, парафіну, вазеліну тощо.

Сьогодні в технологічних процесах нафтопереробки застосовують фізичний і хімічний способи (рис.1-4). До них належать: дистиляція (фізичний спосіб) і крекінг (хімічний спосіб). **Дистиляція нафти** полягає в поділі нафти на паливні та мастильні фракції (складові). Цей поділ ґрунтується на різній температурі кипіння окремих фракцій. Дистилують нафту за умов запобігання розкладанню вуглеводнів. За такого способу переробки нафти кількість отриманого бензину становить лише 5–20 % від кількості переробленої нафти. Для більш глибокого розділення багатокомпонентної суміші, якою є нафта, на окремі фракції використовують **ректифікацію**. **Крекінгом** називають переробку



нафтопродуктів, під час якого великі молекули вуглеводнів розщеплюються на малі.

У нафтовій промисловості використовують різні види крекінгу. До них належать термічний, піролізний, каталізний тощо. **Термічний крекінг** проводять за температури 470–540 °С і тиску 2–7 МПа. Вуглеводні починають розщеплюватися при температурі 380–400 °С. Із підвищенням температури швидкість розщеплення зростає. Підвищення температури крекінгу при постійному тиску спричиняє збільшення виходу легких компонентів і зменшення важких і коксу. У разі збільшення тиску підвищується температура кипіння сировини. Змінюючи тиск, можна впливати на фазовий стан і проводити крекінг у паровій, рідинній і мішаній фазах. У паровій фазі проводять крекінг газово-газойлевих фракцій, у рідинній – мазуту та гудрону. Під час крекінгу в мішаній фазі тиск сприяє гомогенізації сировини – газ частково розчиняється в рідині, зменшуючи її густину. **Рідинний крекінг** проходить у двофазній системі “рідина – пара”. Сировиною є мазут. У процесі нагрівання молекули мазуту розщеплюються з утворенням бензину, газу, коксу та залишку.

Крекінг мазуту проводять за дві стадії. Спочатку при температурі 450–470 °С і тиску 2,5 МПа отримують бензин і газово-солярові фракції. На другій стадії проводять крекінг газово-солярових фракцій. Для цього збільшують тиск до 4,5 МПа і підвищують температуру до 500–520 °С. Унаслідок розщеплення важких молекул отримують легкі фракції бензинів. Якщо на першій стадії розщеплення вихід бензину становить 10 %, то на другій за рахунок більш глибокого розщеплення отримують 30–35 % бензину. Октанове число крекінг-бензину (70) більше, ніж бензину, отриманого дистиляцією. Крім бензину, отримують до 55 % крекінг-залишку і 10–15 % крекінг-газів, які складаються з водню, метану, етану, пропану, бутану, етилену, пропілену та бутілену. Після розділення крекінг-газів на складові їх використовують для синтезу полімерів, різних органічних сполук, отримання високооктанового бензину. Крекінг-залишок використовують для виробництва пального або як паливо на теплових електростанціях, морських судах чи у промислових печах.

Технологічна система термічного крекінгу нафтопродуктів залежить від виду сировини. А це – всі нафтопродукти, отримані дистиляцією, та важкі фракції каталізного крекінгу і коксування. У сучасних технологічних системах термічного крекінгу застосовують рециркуляцію (наявність зворотного потоку сировини в системі), внаслідок чого максимально використовуються сировина й обладнання.

**Піролізом** називають розщеплення великих молекул вуглеводнів на простіші при високій температурі. Піроліз нафтопродуктів проводять для отримання газів і рідинних ароматичних вуглеводнів. Піроліз нафтопродуктів проводять за температури 700–1 000 °С і тиску, близького до атмосферного. Внаслідок розщеплення молекул газу або легкого газойлю отримують до 50 % газу, ароматичні вуглеводні та смоли. Гази піролізу відрізняються від газів крекінгу більшою кількістю етилену, пропілену, бутілену, які є сировиною для виробництва продукції органічного синтезу (етиловий і метиловий спирт, оцтова кислота, барвники, лікарські препарати) і особливо для виробництва синтетичних волокон, пластмас, каучуків тощо. Сьогодні відомо багато нових видів піролізу: із застосуванням каталізаторів, у присутності водню (гідропіроліз) тощо.

**Коксування** нафтопродуктів полягає в розкладанні нафтових залишків (мазуту, гудрону, крекінг-залишку) при нагріванні без доступу повітря. Цей процес проводять для отримання додаткової кількості рідинного пального та коксу, який згоряє без твердого залишку (жухелиці). Отриманий кокс використовують для виробництва електродів, необхідних металургії, карбідів для авіаційної та ракетної техніки, ядерної енергетики тощо. Чистий вуглець використовують як уповільнювач нейтронів в атомних реакторах.

Сьогодні термічні способи переробки нафтових фракцій швидко витискаються менш енергомісткими та більш ефективними – каталізними, які порівняно з термічними проходять з більшою швидкістю при нижчих температурах і тиску. Крім того, вони дають можливість переробляти нафтопродукти з великим вмістом сірки. **Каталізний крекінг** нафтопродуктів проводять за участі каталізаторів, якими можуть бути платина, оксиди молібдену, хрому,

алюмосилікати тощо. Використання каталізаторів для крекінгу нафтопродуктів зменшує затрати палива, збільшує продуктивність реакторів. Крім того, поліпшується якість і збільшується кількість отриманого бензину та інших нафтопродуктів. Каталізні процеси, які використовують при переробленні нафтопродуктів, поділяють на каталізний крекінг і каталізний риформінг. Для крекінгу каталізатори виготовляють з твердих високопористих алюмосилікатів. Цей вид крекінгу нафтопродуктів проводять у контактному апараті з рухомим каталізатором за температури 450 °C і тиску 0,1–0,2 МПа. У процесі розщеплення вуглеводнів на поверхні каталізатора осідає кокс (вуглець), який концентрується на поверхні каталізатора і спричиняє зниження його активності. Для відновлення активності каталізатор регенерують. Відновлений каталізатор під тиском повітря знову повертається до бункера, а звідси – до реактора (контактного апарата). Цей процес безперервний. Продукти крекінгу з реактора надходять до ректифікаційної колони, де розподіляються на фракції: газ, бензин, газойль, кокс. У процесі каталізного крекінгу газово-солярових фракцій отримують близько 12–15 % газу, яка містить цінні для органічного синтезу пропан-пропіленову і бутан-бутиленову фракції, до 10 % газойлю (дизельне пальне), 4–5 % коксу та до 70 % бензину з октановим числом 77–78. Однією з переваг є порівняно великий вихід бензину з високими антидетонаційними (противибуховими) властивостями, а другою – отримання бензину з малим вмістом сірки незалежно від її кількості в сировині. А це дуже важливо, оскільки добування нафти, яка містить незначну кількість сірки, скорочується, а зростає добування нафти з великим вмістом сірки.

Щоб покращити якість бензину та збільшити його октанове число, впроваджують **каталізний риформінг**. На відміну від крекінгу, риформінг проводять за участі водню у присутності каталізаторів платини, оксиду молібдену тощо. Найчастіше застосовують каталізний риформінг з використанням платиного каталізатора (платина нанесена на поверхню оксиду алюмінію) в середовищі водню при температурі 470–540 °C і тиску 2–4 МПа. Цей процес називають **платформінгом**. Переробляють легкі нафтові фракції – малооктанові бензини, які отримують у процесі дистиляції нафти або бензино-легроїнової суміші. У результаті такого

перероблення отримують бензин з високим октановим числом або ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилол). Якщо платформінг проводять при тиску 1,5–3,0 МПа, то отримують бензол, толуол, ксилол; при тиску 5 МПа утворюється дуже якісний бензин з октановим числом 98. Отриманий бензин має незначний вміст сірки, є стійким під час зберігання та використання. Незалежно від умов процесу у ході риформінгу паралельно з рідинною продукцією отримують 5–15 % газової продукції (водень, метан, етан, пропан, бутан та ізобутан), яку використовують у виробництві метанолу, формальдегіду тощо, та додають до бензину (табл.1).

Отримані нафтопродукти в більшості випадків не готові до використання, бо містять різні домішки, які впливають на стабільність їхніх властивостей. Щоб позбутися цих домішок, використовують хімічні та фізико-хімічні способи очищення. Нафтопродукти очищають лугом, сірчаною кислотою (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), проводять адсорбцію, екстракцію тощо. Очищення нафтопродуктів робить їх дорожчими, але якіснішими.

Таблиця 1 - Норми фізико-хімічних показників для біодизеля та дизпалива

Показники якості	Вимоги до дизпалива (згідно з EN 590:2004)	Вимоги до біодизеля (згідно з вимогами EN 14214)
Густина при 15 °C, кг/м <sup>3</sup>	<845	860–900
Температура спалаху, °C	>55	>120
Фракційний склад, °C	T 95 % < 360	–
Цетанове число	48–50	54–56
Вміст сірки, %	0,28	0,001
Вміст поліароматичних вуглеводнів, % маса	<11	–
В'язкість	2,5–4	3,5–5

## Класифікація нафти

### 1. За складом сірки:

- клас 1 – малосірчиста (сірки не більше 0,5 %);
- клас 2 – сірчиста (сірки 0,5–2,0 %);

- клас 3 – високосірчиста (сірки більше 2,0 %).

## 2. За родовищем:

- морська;
- материкова.

## 3. Залежно від потенційного сумарного складу палива:

- тип Т1 – вихід паливних фракцій не менше 45 %;
- тип Т2 – вихід паливних фракцій 30–44,9 %;
- тип Т3 – вихід паливних фракцій менше 30 %.

## 4. Залежно від потенційного сумарного складу масел:

- група М1 – вихід масляних дистилатів з нафти не менше 25 %;
- група М2 – вихід масляних дистилатів з нафти 15–25 %;
- група М3 – вихід масляних дистилатів з нафти менше 15 %.

## 5. Залежно від якості масел:

- підгрупа І1 – індекс в'язкості більше 85;
- підгрупа І2 – індекс в'язкості 40–85.

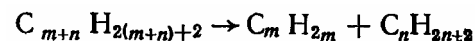
## 6. Залежно від складу парафіну:

- вид П1 – склад парафіну не більше 1,5 %;
- вид П2 – склад парафіну 1,51–6,0 %;
- вид П3 – склад парафіну більше 6,0 %.

**Дослід 1. Каталітичний крекінг гасу.** З допомогою процесу добувають високооктановий бензин із дистилатів прямої перегонки нафти (гасово-солярової фракції). Гетерогенний процес здійснюють у присутності аморфних силікатів, кристалічних цеолітів з оксидами рідкоземельних металів, в якості каталізаторів, при 723-798 К і тиску близькому до атмосферного.

Відбуваються первинні гетеролітичні реакції:

1. Деструкція парафінових вуглеводнів з утворенням насичених і ненасичених вуглеводнів, які розкладаються на прості молекули (реакції крекінгу):



2. Реакції дегідрування:



3. Реакції ізомеризації парафінових вуглеводнів:

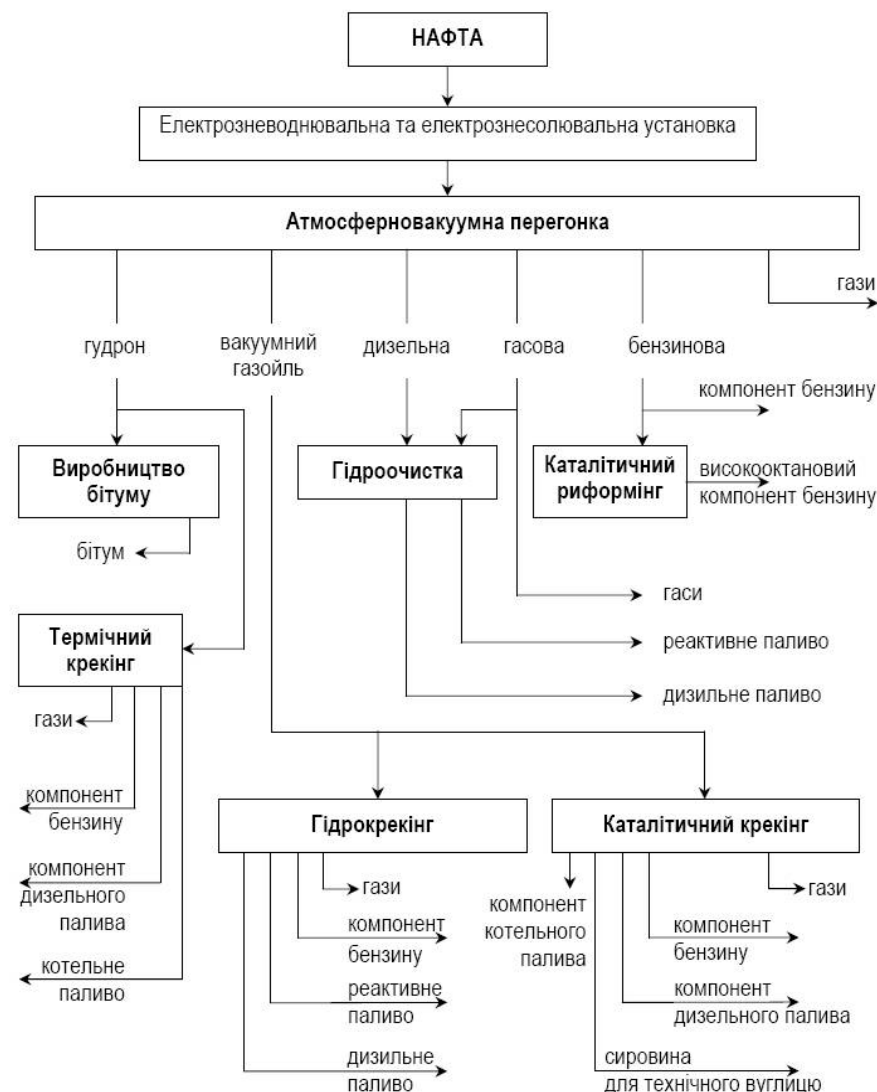
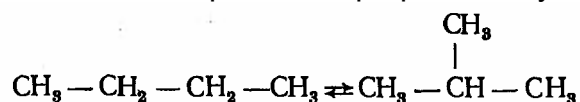


Рис.1. Схема технологічного процесу переробки нафти

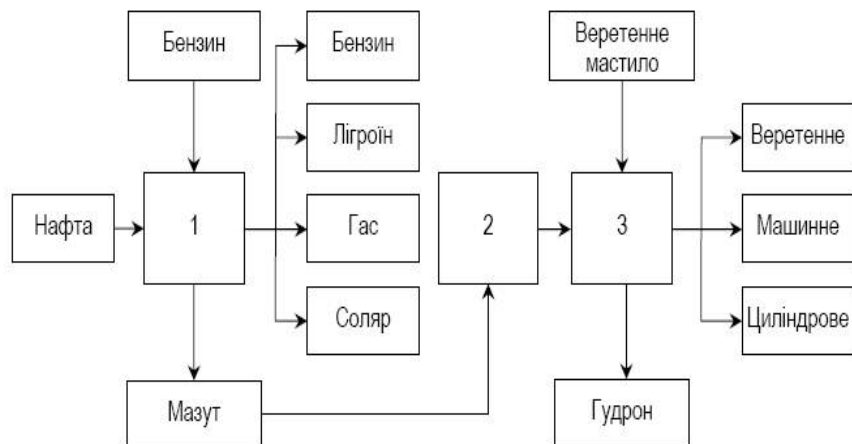


Рис.2. Схема атмосферно-вакуумної технологічної системи дистиляції нафти та мазуту:  
1 – ректифікаційна колона; 2 – бункер для збирання мазуту; 3 – регенератор.

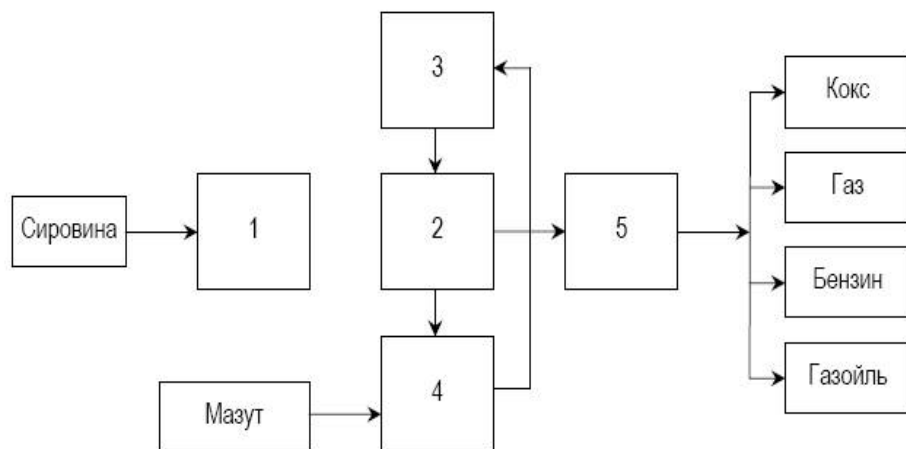


Рис.3. Схема технологічної системи каталітичного крекінгу нафтопродуктів:  
1 – трубочаста піч; 2 – ректифікаційна колона; 3 – бункер для збирання мазуту;  
4 – регенератор; 5 – ректифікаційна колона з переробки продуктів крекінгу

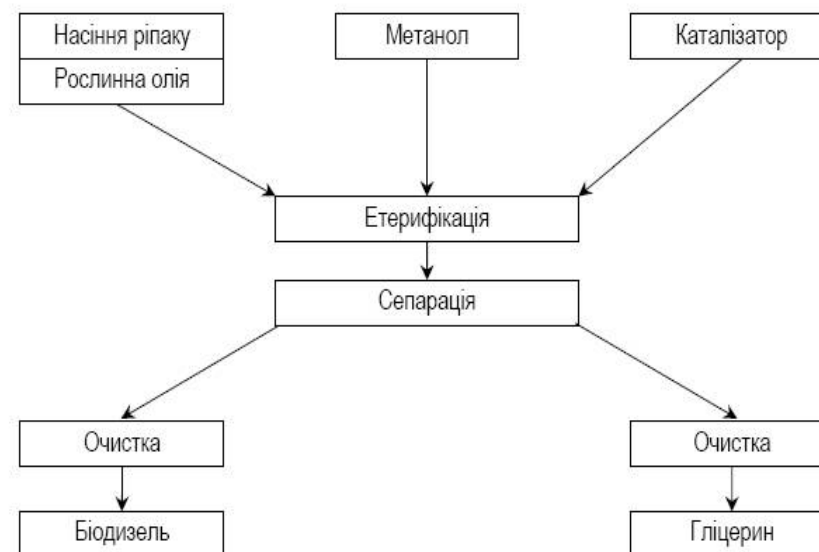
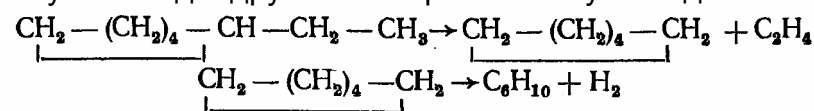


Рис.4. Технологічна схема виробництва біодизеля

4. Деалкілування і дегідрування нафтових вуглеводнів:



5. Деалкілування ароматичних вуглеводнів:



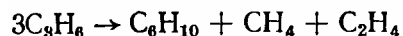
6. Перерозподіл або диспропорціонування водню (відщеплення його від сполук, що вступають в реакції конденсації з поступовим утворенням коксу (на каталізаторі) і приєднання відщепленого водню до ненасичених сполук). В результаті цих реакцій відбувається закоксування каталізатора, а рідкі продукти крекінгу майже не вміщують олефінів.

Вторинні реакції каталітичного крекінгу:

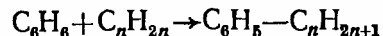
1. Полімеризація олефінів:



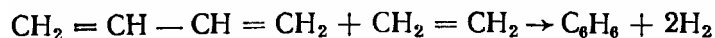
2. Деструктурна конденсація:



3. Алкілювання ароматичних вуглеводів алкенами:



4. Реакції циклізації – взаємодія олефінів з дієнами:



5. Утворення коксу на каталізаторі (реакції незворотного каталізу) за рахунок адсорбції на каталізаторі і крекінгу конденсованих карбоциклічних вуглеводів.

**Мета роботи.** Визначити ефективність каталітичного крекінгу, порівняти склад рідких продуктів крекінгу і вихідного гасу. Ознайомитися з оптимальними умовами проведення крекінгу гасу шляхом вивчення впливу швидкості подачі сировини і температури.

**Реактиви і обладнання.** Гас товарний, поглинальне мастило, концентрована сульфатна кислота, лужний розчин перманганату калію, хлорид калію безводний; установка каталітичного крекінгу (рис.5), ділильні лійки на 100 мл, мірні циліндри на 25 і 50 мл 3 шт.

**Хід роботи.** В електропечі підтримується постійна температура або автоматичним терморегулятором або латром. В середню частину реактора завантажуються каталізатор 20-40 мл. Гас подають крапельницею або з бюретки через кран. Рідина охолоджується в холодильнику і збирається в колбі. Газоподібні продукти проходять поглинальну склянку з маслом (адсорбер легкого бензину) і збираються в газометрі з дифманометром для вимірювання вакууму в системі.

Перед початком досліду зважують колбу з пробкою і адсорбер з поглинальним маслом. Перевіряють установку на герметичність. Якщо вивчається вплив температури на процес, то крекінг проводять при 3-4 температурах у межах 723-796 К. Вмикають подачу води на холодильник, заповнюють газометр водою, охолоджують приймальник сумішшю води з льодом. У лійку наливають 25-30 мл гасу, очищеного від насичених і ароматичних з'єднань. Для цього гас обробляють концентрованою сірчаною кислотою в ділильній лійці (на 100 мл нафтопродукту 15 мл кислоти), струшують розчини 5 хв., зливають нижній шар і очистку повторюють двічі. Гас промивають лужним розчином перманганату

калію і водою, висушують безводним розчином хлориду кальцію, струшуванням в колбі, і фільтрують крізь складчастий фільтр.

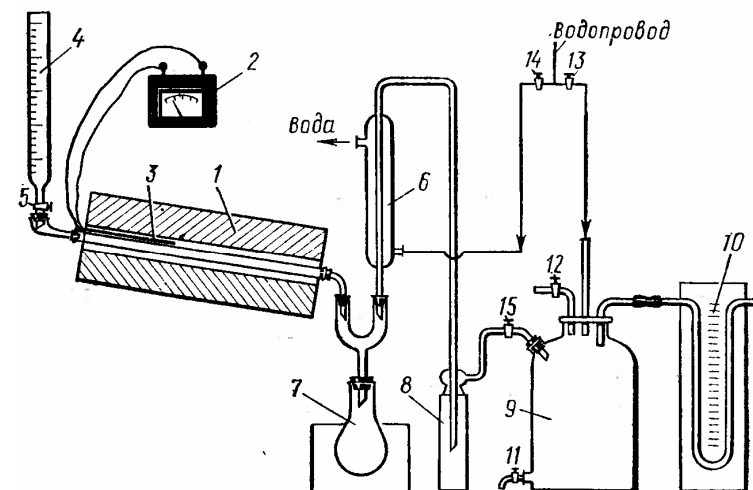


Рис.5. Установка для крекінгу або піролізу:

1- електропіч, реактор; 2- гальванометр; 3- термопара; 4- крапельниця; 5-кран; 6-холодильник-конденсатор; 7-приймач; 8-сатуратор; 9-газометр; 10-манометр; 11,12- кран газометра; 13-кран для подачі води; 14-кран подачі води до холодильника; 15- кран для виведення газу

Коли температура в реакторі на 5-10 °С перевищить задану, вмикають подачу сировини з швидкістю 1-2 краплі /с. Пропустивши гас, вимикають піч. Визначають вихід рідких продуктів зважуванням колби з пробкою і поглинача (до і після роботи). Сумують наважку колби і сатуратора. Обчислюють вихід рідких нафтопродуктів в % до маси вихідного гасу. Об'єм отриманого газу визначають за показами газометру. Вихід бензину, лігроїну і газойлю визначають по фракційному складу рідких нафтопродуктів. Для цього їх завантажують в колбу В'юрца (рис.6), приєднують до холодильника і переганяють. Колбу зважують до і після завантаження. Бензинову (кипить при 343 К) і лігроїнову (кипить при 343-503 К) фракції збирають у попередньо зважені приймачі. Залишок в колбі – газойль

каталітичного крекінгу. До бензинової фракції додають масу поглинених легких фракцій. Вихід бензину, лігроїну і газойлю виражають у % від загальної маси пропущеного гасу.

Для визначення йодного числа (ИЧ) і вмісту ненасичених вуглеводнів в нафтопродуктах їх фільтрують через вату для видалення вологи, наливають в крапельницю і зважують. Із крапельниці наливають 10-15 крапель нафтопродукту в конічну колбу з пробкою на шліфі. Крапельницю знову зважують і за різницею мас визначають наважку. З бюретки до вмісту колби додають 25 мл спиртового розчину йоду, щільно закупорюють колбу пробкою, змоченою розчином йодиду калію, і акуратно струшують. Додають 150 мл дистильованої води, закривають пробкою, струшують впродовж 5 хв. і залишають у спокої на 5 хв. Пробку і стінки колби промивають дистильованою водою. Вміст колби титрують розчином тіосульфату натрію. Коли рідина в колбі набуде світло-жовтого забарвлення, в колбу наливають 1-2 мл розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синьо-фіолетового забарвлення.

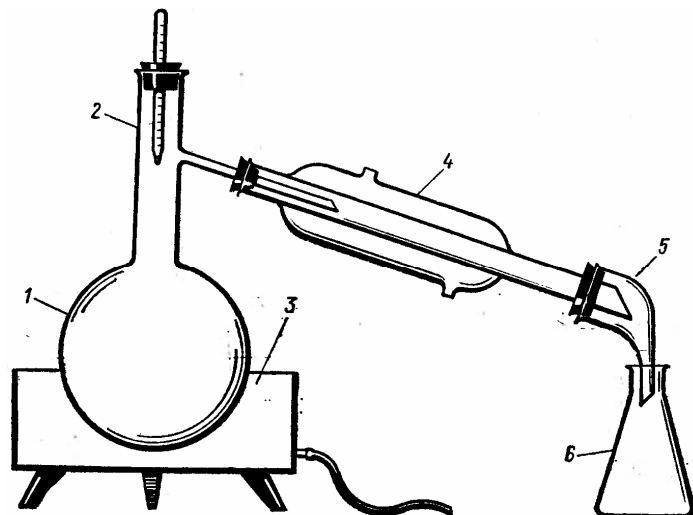


Рис.6. Прилад для перегонки нафтопродуктів:  
1-колба В'юрца; 2-термометр; 3-холодильник; 4-алонж; 5- приймач;  
6-холодообігрівач

Для розрахунку ІО проводять контрольний дослід, як описано вище, але без нафтопродукту. Йодне число розраховують за формулою:

$$\text{ИЧ} = (V - V_1) \cdot C \cdot M \cdot 100/m,$$

де  $V$  – об'єм розчину тіосульфату натрію 0,1 або 0,25 моль/л, який витратили на титрування в контрольному досліді, л;

$V_1$  – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування нафтопродукту, л;

$m$  – маса наважки нафтопродукту, г;

$C$  – концентрація розчину тіосульфату натрію, моль/л;

$M$  – молярна маса йоду, г/моль.

Вміст в нафтопродукті ненасичених вуглеводнів розраховують за формулою:

$$\omega = \text{ИЧ} \cdot M/254,$$

де ИЧ – йодне число нафтопродукту, %;

$M$  – середня молекулярна маса ненасичених вуглеводнів у нафтопродукті, г/моль (для бензину середню молекулярну масу приймають рівною 100, для лігроїну і газойлю – 175).

Для визначення вмісту ароматичних вуглеводнів чисту ділильну лійку зважують з точністю до 0,01 г. наливають 30 мл нафтопродукту і знов зважують. В лійку наливають 10 мл сірчаної кислоти і струшують 30 хв. при кімнатній температурі. Періодично відкривають пробку, щоб уникнути надлишкового тиску. Лійку закріпити вертикально і залишити для розшарування рідин. Залишки кислоти в стічній трубці видаляють фільтрувальним папером.

Ділильну лійку з залишками нафтопродуктів зважують і розраховують масу нафтопродукту. Лійку закріплюють у вертикальному положенні і зливають нафтопродукт в конічну колбу. Пробку ділильної лійки і внутрішню поверхню промивають дистильованою водою і збирають промивні води в колбу з нафтопродуктами. Вміст колби титрують розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну до слабо рожевого забарвлення. Масу сірчаної кислоти, що залишилася на стінках ділильної лійки, розраховують за формулою:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = V \cdot C \cdot M,$$

де  $V$  – об'єм розчину гідроксиду натрію, л;

$C$ - концентрація розчину гідроксиду натрію, моль/л;

$M$ -молярна маса сірчаної кислоти, г/моль.

Вміст ароматичних вуглеводнів розраховують за формулою:

$$\omega = \frac{m_1 - (m_2 - m_k) \cdot 100}{m_1} - \frac{ИЧ \cdot M}{254},$$

де  $m_1$  – маса наважки нафтопродукту до обробки сірчаною кислотою, г;

$m_2$  – маса наважки нафтопродукту після обробки кислотою, г;

$m_k$  – маса кислоти, що залишилася на стінках ділильної лійки, г;

$M$ - середня молекулярна маса ненасичених вуглеводнів (для фракції до 433 К-125, для фракції до 563 К-155, для фракції вище 563 К-200).

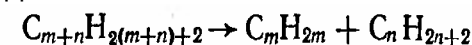
Результати роботи представляють у вигляді таблиці:

Фракційний склад				Вміст	
взято на розгонку, мл (г)	бензин до 433 К, мл (г,%)	лігроїн до 433-563 К, мл (г,%)	газойль до 563 К, мл (г,%)	ненасичених, %	ароматичних, %
Рідкі продукти крекінгу					
Вихідний гас					

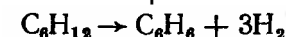
**Дослід 2. Риформінг** – різновид каталітичного крекінгу, - який проводять для отримання високооктанового бензину або індивідуальних ароматичних вуглеводнів із низькооктанових бензинових фракцій (межі кипіння 303-353 К). В якості біфункціональних каталізаторів, які сприяють протіканню реакцій гідрування-дегідрування та ізомеризації, використовують метали і їх оксиди (платина, хром, нікель, молібден) на носії – фторованому оксиді алюмінію. Реакції у присутності іонних каталізаторів відбуваються дуже швидко. Процес проводять при 773-973 К.

Основні реакції риформінгу, що супроводжуються зменшенням молекулярної маси вуглеводнів або зміною структури молекули, такі:

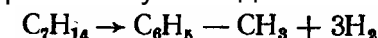
1. Розклад вуглеводнів:



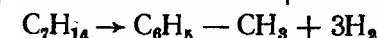
2. Дегідрування шестичленних нафтенів в ароматичні:



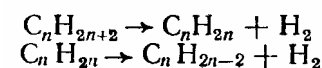
3. Ізомеризація парафінових вуглеводнів.



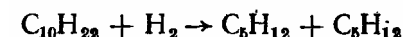
4. Дегідроізомеризація п'ятичленних нафтенів:



5. Дегідрування парафінових вуглеводнів з утворенням олефінів, диолефінів і ацетиленів:



6. Гідрокрекінг:



Одночасно відбуваються вторинні (небажані) процеси, які супроводжуються підвищенням молекулярної маси вуглеводнів: ущільнення і конденсація ненасичених і ароматичних вуглеводнів; реакції полімеризації олефінів і диолефінів.

Каталітичний риформінг дозволяє отримувати 90% високооктанового бензину з 50% вмістом ароматичних вуглеводнів.

**Мета роботи.** Визначити основні показники каталітичного риформінгу бензину (виходу ароматичних вуглеводнів, ступені перетворення парафінових і нафтових сполук, продуктивність каталізатора). Дослідити вплив зміни температури і швидкості подачі бензину на основні показники процесу.

**Реактиви і обладнання:** бензин, етанол для рефрактометра РДУ; установка каталітичного риформінгу (рис.7); циліндри на 50 мл, колби з пришліфованою пробкою на 150 мл 2 шт.

**Хід роботи.** Головний реактор складається із керамічної трубки довжиною 0,6 м діаметром  $2,5 \times 10^{-3}$  м з електронагрівачем і холодильником. Трубку заповнюють алюпоплатиновим каталізатором 30-40 мл. Постійна температура в реакторі підтримується регулятором напруги і вимірюється термopарою з гальванометром. Подають бензин зі швидкістю 0,4-1,6 мл/хв.(за рекомендацією викладача).

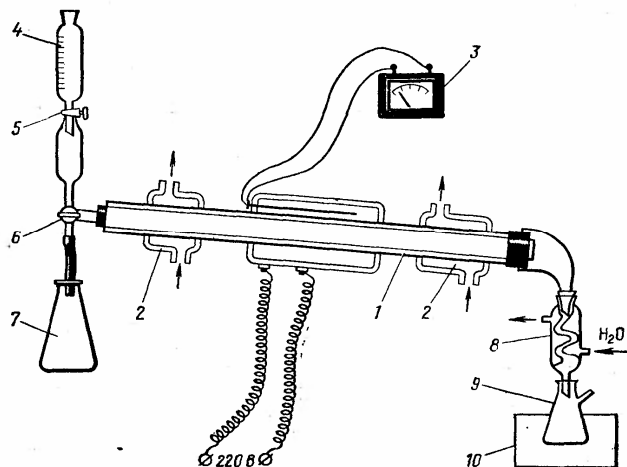


Рис. 7. Установка риформінгу бензину:

- 1- реактор; 2-холодильник; 3-гальванометр з термпарою; 4-кранпельниця; 5-кран; 6-трихордовий кран; 7-приймач; 8-холодильник; 9- приймач; 10-склянка з охолоджувачем

Необхідну швидкість подачі бензину (кількість крапель в 1 хв. за секундоміром) встановлюють і контролюють під час пропускання бензину через трихордовий кран в приймачі. Продукти риформінгу охолоджуються в холодильнику. Рідкі речовини збираються в приймачі, який знаходиться в бані з охолоджувальною рідиною. Газоподібні продукти накопичуються в газометрі або випускаються в атмосферу через витяжну шафу.

Зважують приймач з притертою пробкою і глушником в бічному штуцері. Вмикають електропіч для нагрівання реактору і подачу води в холодильник. Виставляють температуру задану викладачем. Процес проводять при трьох температурах в діапазоні 773-973 К. Зважують в колбі 40-50 мл бензину і переливають його в крапельницю при закритих кранах 4,5,6. Визначають масу порожньої колби і за різницею розраховують масу бензину. Для вихідного бензину знаходять коефіцієнт заломлення і за рис. 8 – концентрацію ароматичних вуглеводнів.

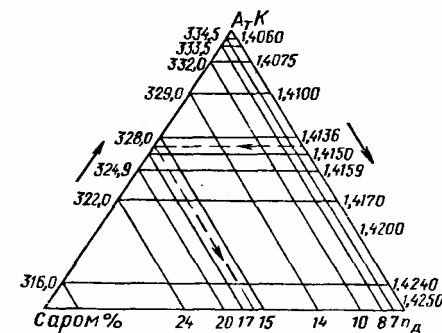


Рис. 8. Діаграма склад-властивість для системи ароматичні вуглеводні-анілінова точка-показник заломлення

Пропустивши весь бензин, від'єднують приймач і зважують з глушником. Обчислюють масу конденсату, знаходять його показник заломлення і по діаграмі визначають вміст ароматичних вуглеводнів у ньому. Виставляють іншу температуру і дослід повторюють в такій же послідовності.

Для приведення показника заломлення до стандартної температури використовують формулу:

$$n_D^{293} = n_D^t - 0,004 (293 - t),$$

де  $t$  – температура навколишнього середовища, К;

$n_D^{293}$ ,  $n_D^t$  – показники заломлення при різних температурах.

За величиною коефіцієнту заломлення можна визначити клас вуглеводнів у суміші. Аніліновою точкою (критична температура розчинення нафтопродукту в аніліні) називають температуру, при якій анілін і нафтопродукт змішуються з утворенням однорідної суміші. Наприклад, по рефрактометру визначили, що коефіцієнт заломлення 1,4143. На вісі діаграми  $n_D$  знаходять це значення, із точки проводять пряму, паралельну вісі % вмісту ароматичних сполук ( $A=327,5K$ ). З цієї точки проводять пряму, паралельну вісі  $n_D$  і знаходять, що  $C_{аром}=15,8\%$ .

Бензин і, особливо конденсат, після риформінгу мають складний склад по окремим компонентам, тому прийемо, що вони складаються із парафіново-нафтоєвих і ароматичних вуглеводнів. Прийемо також, що ароматичні вуглеводні не розкладаються під час риформінгу і їх вміст збільшується за рахунок перетворення парафінових і нафтоєвих вуглеводнів. З допомогою цих даних



складаємо приблизний матеріальний баланс і розраховуємо основні показники процесу.

Масу газу визначаємо за показами газового годинника, а за його відсутності за різницею:

$$m_r = m_1 - m_2,$$

де  $m_{1,2}$  - відповідно маса вихідного бензину і конденсату, г.

Масу парафіново-нафтових вуглеводнів в вихідному бензині і конденсаті розраховуємо за різницею:

$$m_{1(n)} = m_1 - m_1 \cdot C_{1(аром)}, m_{2(n)} = m_2 - m_2 \cdot C_{2(аром)}$$

Вихід газу на пропущений бензин дорівнює:

$$\eta_{1(r)} = m_r \cdot 100/m_1$$

Вихід ароматичних вуглеводнів на пропущений бензин становить:

$$\eta_{1(аром)} = (m_{2(аром)} - m_{1(аром)}) \cdot 100/m_1$$

Вихід ароматичних вуглеводнів на розкладений бензин:

$$\eta_{2(аром)} = (m_{2(аром)} - m_{1(аром)}) \cdot 100/(m_n \cdot \alpha),$$

де  $\alpha$  - ступінь перетворення парафінових і нафтових вуглеводнів (розрахунок за рідкими компонентами):

$$\alpha = (m_{1(n)} - m_{2(n)}) \cdot 100/m_{1(n)}$$

Продуктивність каталізатора по ароматичним вуглеводням:

$$\Pi = (m_{2(аром)} - m_{1(аром)}) / (\tau \cdot V_k),$$

де  $m_{1,2 \text{ аром}}$  - маса ароматичних сполук в бензині і конденсаті відповідно, г;

$V_k$  - об'єм каталізатора (задається викладачем), мл;

$T$  - тривалість досліду, с.

Результати досліду заносять в таблицю:

Речовини	Надійшло на риформінг		Отримано			
			конденсату		газу	
	г	%	г	%	г	%
Ароматичні						
Парафіново-нафтові						
Газоподібні						

Якщо вивчається процес риформінгу при трьох температурах або різній швидкості подачі бензину, то результати заносять в таблицю:

Швидкість подачі, мл/хв.	Температура, К	Показники процесу, %				Продуктивність каталізатора, г/(смл)
		$\eta_{1r}$	$\alpha$	$\eta_{1аром}$	$\eta_{2аром}$	

### Теоретична частина

Сировина є одним з найважливіших елементів технологічного процесу. Якість сировини, її доступність і вартість у значній мірі визначають основні якісні і кількісні показники промислового виробництва.

Сировиною називають речовини природного і синтетичного походження, використовувані у виробництві промислової продукції.

У міру розвитку промисловості розширюється сировинна база, з'являються нові види сировини, змінилося саме поняття «сировина». Усе більше зростають можливості використання відходів промислових виробництв. Вихідними матеріалами багатьох виробництв є сировина, яка була в промисловій переробці; яку називають **напівпродуктом або напівфабрикатом**.

**По агрегатному стану** сировина ділиться на тверду, рідку газоподібну. Найпоширенішою є тверда сировина - вугілля, торф, руди, сланці, деревина. Найпоширенішими видами рідкої природної сировини є: вода, соляні розсоли, нафта; газоподібного: повітря, природні й промислові гази. **По складу** сировину ділять на органічну і неорганічну. **По походженню** розрізняють сировину мінеральну, рослинну й тварину. Особливістю викопної мінеральної сировини в порівнянні з рослинною і твариною є її невідновність, а також нерівномірність розподілу по поверхні землі і її надр.

**Мінеральна сировина.** Сьогодні відомо майже 2500 різних мінералів, що відрізняються один від одного по хімічному складу, фізичним властивостям, кристалічній формі і іншим ознакам. Мінеральну сировину ділять на рудну, нерудну і пальне.

**Рудною мінеральною** сировиною називають гірські породи або мінеральні агрегати, що містять метали, які можуть бути економічно вигідно вийняті в технічно чистому виді.

**Нерудним (або неметалічним)** називають усю сировину, яку використовують у виробництві хімічних, будівельних і інших

неметалічних матеріалів і не є джерелом одержання металів. Однак більша частина нерудної сировини містить метали (наприклад, фосфорити, апатити, алюмосилікати).

**До горючої мінеральної сировини** відносяться органічні корисні копалини: вугілля, торф, сланці, нафта й ін., що використовується як паливо або сировина для хімічної промисловості.

Земна кора (99,5 %) складається з 14 хімічних елементів: кисню - 49,13%, кремнію - 26,00, алюмінію - 7,45, заліза - 4,20, кальцію - 3,25, натрію - 2,40, магнію - 2,35, калію - 2,35, водню - 1,00 % і ін.

**До найбільш застосовуваних** у народному господарстві елементів відносяться свинець, ртуть, бром, йод і ін. Деякі елементи, що перебувають у достатній кількості в земній корі, надзвичайно розсіяні в межах доступного для розробки шарі земної кори, у той час як інші сконцентровані у вигляді окремих скупчень. Масштаби промислового використання багатьох елементів перебувають у різкій невідповідності з їхньою поширеністю в земній корі.

Наприклад, титану майже у два рази більше, ніж вуглецю в земній корі, у той час як добувається його щорічно приблизно в  $10^5$  разів менше. Однак з розвитком науково-технічного прогресу в провідних галузях, підвищує попит на рідкісні і розсіяні метали.

**Найбільш загальними й розповсюдженими** видами сировини є вода й повітря. Сухе повітря містить: азоту, - 78 %, кисню - 21, аргону - 0,94, вуглекислого газу - 0,03 % і незначна кількість водню й інертних газів, а також водяного пару, пилу і т.д. **Кисень** повітря знаходить широке застосування в багатьох галузях промисловості: у металургії, машинобудуванні, хімічної й паливної промисловості. Велике застосування знаходить **азот** (наприклад, у синтезі аміаку, а також для створення інертних середовищ у багатьох хімічних реакціях).

У зв'язку зі значним розвитком промисловості й сільського господарства світ стоїть перед серйозною проблемою, викликаною безперервним зменшенням кількості прісної чистої води й все зростаючою кількістю побутових і промислових стічних вод. Дефіцит прісної води також обумовлюється інтенсивним розвитком нових

водоємних виробництв. Наприклад, якщо для виробництва 1 т сталі витрачається  $600 \text{ м}^3$  води, то для виробництва 1 т синтетичних волокон в 8 разів більше.

В залежності від призначення вода умовно поділяється на промислову й питну. Природно, що вимоги до складу води залежать від призначення. Основними показниками якості води є твердість, загальний солевміст, прозорість, окислюваність, смак, запах, реакція середовища. Для оцінки питної води велике значення має токсичність домішок, кількість мікробів, що втримуються в ній, запах, кольори й смак. Для промислових вод важливими показниками є твердість, солевміст, кількість розчинених газів і механічні домішки. Загальний солевміст характеризує наявність у воді мінеральних і органічних домішок. Кількість їх визначають по сухому залишку (мг) випарюванням 1 л води й висушуванням залишку при  $110^\circ\text{C}$  до постійної маси. Для більшості виробництв основним якісним показником служить твердість води, обумовлена присутністю у воді солей кальцію й магнію. Розрізняють три види твердості води: тимчасову, постійну й загальну. *Тимчасова* твердість обумовлена наявністю у воді гідрокарбонатів кальцію й магнію. Ці солі порівняно легко віддаляються при кип'ятінні. *Постійна твердість* обумовлена присутністю у воді сульфатів, хлоридів і нітратів кальцію й магнію, які при кип'ятінні не віддаляються. Тимчасова й постійна твердість у сумі дають *загальну твердість*.

Кількість розчинених у воді газів також позначається на якості води, тому що вуглекислий газ, кисень, сірчистий газ і інші викликають значну корозію труб.

Окислюваність води обумовлена наявністю у воді органічних домішок і визначається кількістю перманганату калію (мг), витраченого при кип'ятінні 1 л води протягом 10 хв.

Реакція води (кислотність і лужність) характеризується показником концентрації водневих іонів pH. Реакція природних вод близька до нейтрального (pH 6,8 - 7,3). Припустима кількість домішок також регламентується відповідними стандартами.

Прозорість води вимірюється товщиною шару води, через який можна розрізнити візуально або за допомогою фотоелемента зображення хреста або певного шрифту. Загальним санітарно-

бактеріологічним показником якості води є наявність у ній мікроорганізмів.

Винятково важливого значення набуває раціональне використання водних ресурсів. Необхідно повсюдно ввести режим економії водних ресурсів, різко скоротити викид стічних вод, вести їхнє глибоке очищення, переходити на маловодоспоживання або безводні технологічні процеси ( в розчинниках, розплавах і газовій фазі).

Необхідно ширше застосовувати на підприємствах всіх галузей промисловості повторне й оборотне водопостачання. При цьому свіжа вода забирається лише на поповнення безповоротних втрат, скидання стічних вод припиняється, а в технологічний процес надходить по замкнутому циклі так звана «оборотна вода».

Всі технологічні процеси в промисловості пов'язані з витратою або виділенням енергії, або із взаємними перетвореннями енергії - одного виду в інший. Енергія необхідна як для проведення самого технологічного процесу, так і для транспорту сировини й готової продукції, для допоміжних операцій (сушіння, дроблення, фільтрації й ін.). Тому всі технологічні процеси є споживачами енергії.

**Найбільш широке практичне застосування в промисловості мають електричний, ядерний, тепловий, хімічний і інші види енергії.**

**Електрична енергія** в промисловості застосовується для одержання механічної енергії, для здійснення фізичних і механічних процесів обробки матеріалів, дроблення, здрібнювання, перемішування, центрифугування, для нагрівання, проведення електрохімічних реакцій, використання електростатичних явищ (осадження пилу і туманів, електрокрекінг). Джерелом електричної енергії є енергія води на гідроелектростанціях (ГЕС) і перетворення теплової енергії, отриманої при згорянні палива (теплові електростанції - ТЕЦ) або в результаті ядерних реакцій (атомні електростанції - АЕС), у механічну, а потім механічної в електричну.

**Хімічна енергія**, що виділяється в процесі екзотермічних хімічних реакцій, служить цінним джерелом теплоти для обігріву реагентів, використовується для проведення ендотермічних хімічних процесів. Наприклад, у виробництві аміачної селітри

теплота, що виділяється в результаті екзотермічної реакції, використовується для випарювання реакційної маси і її кристалізації.

Хімічна енергія застосовується в гальванічних елементах і акумуляторах, де вона перетворюється в електричну. Ці хімічні джерела енергії характеризуються високим К.К.Д.

Крім невідновних джерел енергії (корисних копалин) існують також відновні ресурси, які мають у цей час порівняно невелике застосування. Це енергія вітру, води рік, морських припливів, термінальна й геотермальна енергія (теплота підземних джерел, морів і океанів).

Геотермальна енергія - це запаси теплоти, наявної в глибинах землі. Особливий практичний інтерес представляють гарячі джерела води й пари (гейзери). Вони використовуються як для опалення, проведення високотемпературних процесів, так і для виробництва електроенергії.

Енергія рік широко використовується у виробництві електроенергії в країнах, багатих гідроресурсами. Наприклад, у Норвегії гідроелектроенергія становить 99,7% в енергетичному балансі, а у Франції й Італії вона відповідно дорівнює 50 і 58%.

Енергія морських припливів є різновид гідроенергії водного потоку. Морські припливи мають величезну енергію, що залежить від висоти приливної хвилі, що досягає 10 - 20 м. Світовий технічний потенціал морських припливів становить близько 500 млн. т умовного палива в рік.

Світлова (і фото-) енергія здобуває все більше значення в промисловості, використовується при створенні фотоелементів, фотоелектричних датчиків, автоматів і т.д., а також для реалізації великої кількості фотохімічних процесів у хімічній технології. Перспективним джерелом енергії є енергія Сонця. Завдяки атомним реакціям синтезу ядер водню й вуглеводню Сонце випромінює у світовий простір колосальну кількість світлової й теплової енергії. Людство вже давно застосовувало теплову енергію сонячних променів. У цей час широко відомо застосування сонячних батарей на космічних кораблях. Сонячну теплову енергію доцільно застосовувати в південних районах для промислових і побутових

цілей (плавлення металів у сонячних печах, кип'ятіння води, нагрівання рідин).

Збагачення корисних копалин має найважливіше народногосподарське значення, незважаючи на додаткові витрати, тому що воно забезпечує: можливість розширення сировинної бази промисловості за рахунок комплексного використання сировини й залучення в експлуатацію бідних корисних копалин; більш повне використання виробничого устаткування за рахунок висококонцентрованої сировини; економію транспортних засобів; поліпшення якості готової продукції.

У промисловості застосовують **попередню підготовку сировини і збагачення** корисних копалин. Залежно від вимог технологічного процесу **попередня підготовка** сировини складається (крім сортування) у здрібнюванні матеріалів (наприклад, апатито-нефелінової породи для виробництва фосфорних добрив) або, навпаки, в укрупненні (брикетуванні) часток сировини і агломерації. Процеси брикетування і агломерації застосовуються, наприклад, у металургії при виробництві чавуну зі здрібнених руд, з колчеданних недогарків.

**Метою збагачення** є одержання сировини з можливо більшим утриманням корисних елементів. При збагаченні виходять дві або кілька фракцій. Фракції, збагачені одним з корисних компонентів, називаються **концентратами**, а фракції, що складаються з мінералів, не використовуваних у даному виробництві, тобто порожньої породи, називаються **хвостами**. Велике значення збагачення полягає в тому, що одержувані концентрати мають стандартні, постійний і більш однорідний, чим вихідна сировина, склад і властивості. Методи збагачення сировини залежать від агрегатного стану вихідних корисних копалин і від властивостей основних компонентів. Наприклад, види збагачення мінеральної сировини (у твердому стані) поділяють на механічні, фізико-хімічні і хімічні і ґрунтуються на розбіжності в таких властивостях, як щільність, розмір і форма зерен, міцність, електропровідність, вологість, розчинність, магнітна проникність і ін.

Найбільш широко застосовуване **механічне збагачення**, - просівання, гравітаційний поділ, електромагнітна сепарація, електростатичне збагачення, термічний поділ і ін. Наприклад

**електромагнітна сепарація** застосовується для відділення магнітних матеріалів від немагнітних - порожньої породи. **Просівання** засноване на тому, що мінерали, які входять до складу сировини, розділяються на фракції по крупності. **Гравітаційний поділ** заснований на розходженні швидкостей осадження часток у рідині або газі залежно від щільності часток. Гравітаційне збагачення сировини буває сухим і мокрим.

**До фізико-хімічних способів збагачення** сировини відносять **флотаційний метод**, заснований на різній змочуваності компонентів, що входять до складу сировини. Більшість мінералів у природних умовах мало відрізняються по змочуваності. Для їхнього поділу створюють умови неоднакового змочування окремих компонентів породи, що досягається застосуванням флотареагентів: піноутворювачів, збирачів, регуляторів і активаторів флотації, а також речовин, які здатні перешкоджати спливанню певних мінералів. Досить ефективним видом збагачення є **селективна флотація**, проведена кілька разів у кілька стадій. Селективною флотацією поліметалевої мідної руди одержують до 10 концентратів окремих мінералів, а під водою залишається порожня порода; при цьому витрата флотореагентів становить 100 г на 1 т породи.

**Рідкі розчини** різних речовин **концентрують випарюванням, виморожуванням, виділенням домішок в осад або газову фазу. Газові суміші розділяють** на компоненти за допомогою різних фізичних і фізико-хімічних методів: таких, як поглинання окремих газів рідинами (**абсорбція**) або твердими поглиначами (**адсорбція**) або **поділом зріджених газів на фракції** й ін.

**Хімічні способи збагачення** ґрунтуються на різній розчинності частин сировини в тім або іншому розчиннику або на різній здатності сировини вступати в ті або інші хімічні реакції (наприклад, на різному відношенні до реакцій окислювання, розкладання, відновлення). Хімічні способи збагачення особливо поширені в металургії й основній хімічній промисловості; у такий спосіб розділяють золото й срібло, що втримуються в незначних кількостях у рудах (шляхом взаємодії їх із ртуттю, ціаністим натрієм, хлором). До операції хімічного збагачення відносять також випал мінералів з метою розкладання карбонатів, видалення

кристалізаційної вологи, випалювання органічних домішок і інших процесів, що приводять до збільшення концентрації корисного компонента в продукті збагачення. Всі ці операції є в більшості типових хіміко-технологічних процесів.

Сировина в собівартості деяких видів промислової продукції (наприклад, хімічної) становить 60 - 70%. Тому правильний вибір сировини й раціональне й економічно ефективне його використання є одним з головних народногосподарських завдань.

Виняткову важливість для інтенсифікації виробництва й залучення в господарський оборот внутрішніх резервів має **комплексне використання сировини**, тобто максимальний витяг і використання всіх цінних компонентів, що містяться в родовищах корисних копалин, виходячи з потреб у них народного господарства і можливостей науки і техніки. Практично більшість родовищ корисних копалин є комплексними і містять декілька корисних компонентів. Особливо це стосується поліметалевих руд. У родовищах нафти попутними компонентами є газ, сірка, бром, йод, бор; у газових родовищах - гелій, сірка, азот; у видобутку вугіллях - колчедан, сірка, глинозем, германій і т.д. У кольоровій металургії профілюючими вважаються 11 металів (алюміній, мідь, нікель, кобальт, свинець, цинк, вольфрам, молібден, ртуть, олово, сурма); разом з ними можна витягати більше 60 компонентів (рідкісні, рідкоземельні і благородні метали). Так, на підприємствах кольорової металургії попутно виробляється 30% усього кількості сірки, 10% цинку, міді, свинцю. Таке попутне вилучення елементів приводить до різкого підвищення економічної ефективності виробництва.

Комплексне використання сировини досягається збагаченням сировини, а також різноманітною хімічною переробкою складної сировини з послідовним, виділенням компонентів у вигляді цінних продуктів, що використовуються у різних галузях народного господарства, що приводить до комбінування різних виробництв.

Прикладом комплексного використання твердого палива, що є складною сумішшю органічних речовин, може служити коксохімічне виробництво, де з вугілля різних марок крім коксу і коксового (світільного) газу одержують аміак, сірковуглець, а також сотні органічних сполук, що є сировиною для одержання пластмас,

хімічних волокон, барвників, вибухових речовин і лікарських препаратів.

Наприклад, у результаті переробки нафти одержують моторні палива, мазут, гази нафтопереробки, рідкі вуглеводні. Тільки з газів можна одержати метан, етан, пропан, бутан, пентан, етилен, пропилен, бутилен, ацетилен, сірководень і багато інших газів, що є найціннішою сировиною для одержання пластмас, каучуку, хімічних волокон, сірчаної кислоти, барвників і ліків.

Науково-технічний прогрес сприяє більш широкому залученню сировинних ресурсів у суспільне виробництво. Ефективне їхнє використання значною мірою визначає промисловий потенціал країни.

**Збагачення руд.** Однією з найважливіших стадій переробки руд є їх збагачення, що полягає у відокремленні пустої породи для підвищення вмісту в руді корисного мінералу. Для збагачення руд користуються такими методами, як флотація, магнітна сепарація, гравітаційна сепарація тощо. Часто використовують комбінацію кількох методів.

Процес флотації базується на різній змочуваності водою часточок пустої породи і корисного мінералу в присутності флотаційних реагентів-спеціальних речовин, які вибірково адсорбуються на поверхні часточок корисного мінералу і не адсорбуються на часточках пустої породи. Внаслідок адсорбції флотаційних реагентів часточки корисного мінералу набувають здатності не змочуватися водою.

Для проведення флотацій подрібнену руду вміщують у флотаційну машину-резервуар з водою, на дні якого є вузькі отвори для нагнітання повітря. В воді розчиняють флотаційний реагент. Бульбашки повітря прикріплюються до часточок мінералу, що не змочуються водою, і піднімають їх на поверхню розчину (рис.1). Часточки ж пустої породи, що добре змочуються, не прилипають до бульбашок повітря і осідають на дно. Збагачену руду знімають з поверхні розчину. Так, зокрема, збагачують сульфідну поліметалічну руду, яка не змочується водою.

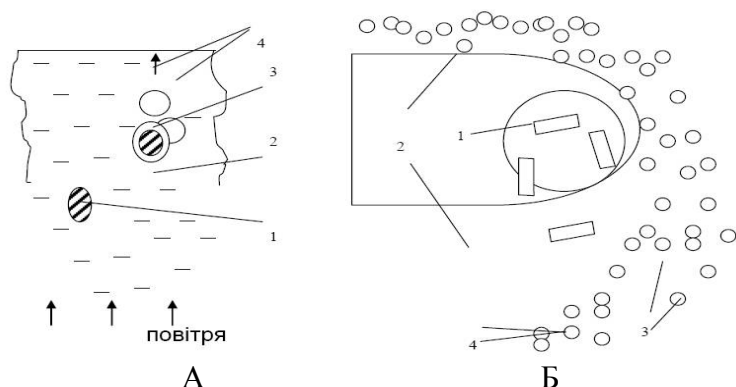


Рис. 9. Схема збагачення руди методом:

- А- флотації: 1 - часточка пустої породи; 2 - часточка мінералу; 3 - адсорбований шар флотаційного реагенту; 4 - бульбашки повітря;  
 Б- магнітної сепарації: 1 - барабан з електромагнітами; 2 - конвеєр;  
 3 - часточки пустої породи; 4 - часточки збагаченої руди.

Гравітаційна сепарація ґрунтується на різниці густини корисного мінералу і домішок. При цьому розділення здійснюють за допомогою важких розчинів, які мають проміжну густину. Частинки легкого компонента спливають на поверхню, а важкого – осідають на дно.

Метод магнітної сепарації може бути використаний для збагачення руд, корисний мінерал яких має магнітні властивості, наприклад магнітний залізняк. В цьому випадку на барабан з електромагнітами, що обертається, з допомогою конвеєра (транспортера) подається подрібнена руда. Феромагнітні частини притягуються магнітом і переносяться ним у збірник руди, а пуста порода зсипається з стрічки транспортера в інше місце. Для більш ретельного відокремлення пустої породи магнітну сепарацію руди повторюють декілька разів. Для добування благородних металів часто користуються механічним способом відокремлення пустої породи. Так, домішки легких силікатних порід при добуванні золота, платинових металів можна вимити водою, оскільки вони мають значно меншу густину ніж метал. Для більш повного вилучення самородного металу з пустої породи руду обробляють розчинником, який розчиняє метал і не розчиняє пустої породи.

**Збагаченням** називають процес розділення рудного мінералу і порожньої породи з метою підвищення вмісту цінного компоненту і зменшення вмісту порожньої породи, а в деяких випадках і шкідливих домішок.

Усі способи збагачення основані на різниці фізичних властивостей рудних мінералів і порожньої породи. В результаті збагачення руди отримують: концентрат-продукт, в якому вміщується більша частина вилученого матеріалу; хвости-відходи від збагачення руди, в яких вміщується незначна кількість металу; проміжний продукт, в якому вміст металу більший, ніж в хвості і менший, ніж в концентраті. Проміжний продукт підлягає повторному збагаченню. Використовують такі методи збагачення руди: **рудовідбирання** – основане на різниці кольору і блиску рудного мінералу і порожньої породи; **промивання** - основане на різній розчинності рудного мінералу і порожньої породи; **гравітаційне збагачення** - розділення в рідкому середовищі рудних мінералів і порожньої породи в залежності від щільності зерен; **флотація**-метод збагачення, який оснований на різних фізико-механічних властивостях поверхні часток рудного мінералу і порожньої породи. Зазвичай при флотації одночасно використовують декілька реагентів, дія яких взаємопов'язана і залежить від концентрації кожного. Перевищення витрати реагенту одного класу вимагає підвищення витрати реагенту іншого класу і може призвести до погіршення технологічних показників. Мінімально можливі витрати реагентів забезпечують найменші витрати на переробку мінеральної сировини і кращі результати флотації. Необхідну витрату реагентів визначають за допомогою лабораторних флотаційних дослідів.

У кам'яному вугіллі є домішки оксиду кремнію, сульфиду заліза, глини, які знижують його якість для коксування і збільшують вміст сірководню у коксовому газі. Тому кам'яне вугілля різних марок збагачують для видалення домішок.

#### **Дослід 1. Флотаційне збагачення кам'яного вугілля**

**Мета роботи.** Визначити вихід концентрату і ступінь концентрації кам'яного вугілля.

**Реактиви і обладнання:** кам'яне вугілля, гас, піноутворювач (циклогексанол, крезол), металічна лопатка, фарфорова ступка,

секундомір, піщана баня, 2 стакани на 100 мл, сито з отворами 0,2-0,05 мм), лабораторна флотаційна установка (рис.2).

**Хід роботи.** Наважку кам'яного вугілля 1-1,5 г подрібнити у фарфоровій ступці до розміру 0,2 мм і просіяти (сито № 0,25). Для флотації взяти наважку 1-1,2 г подрібненої сировини і помістити у відділення А флотаційної камери, додати 8-10 мл води, ввімкнути мішалку і перемішувати 5-7 хв.

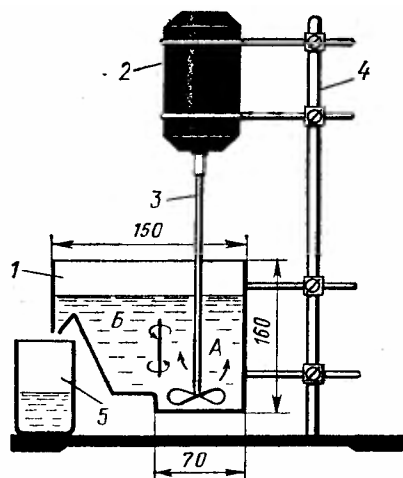


Рис. 10. Лабораторна флотаційна установка:

1-флотокамера; 2- двигун; 3- мішалка; 4- станина; 5- склянка для концентрату

Додати гас з розрахунку 0,5 кг на 1000 кг вугілля, ввімкнути секундомір, пульпу перемішувати 4 хв., додати піноутворювач з розрахунку 15-20 г на 1 л пульпи. Масове відношення тверда речовина : рідина в пульпі 1:5-1:3. Із відділення Б утворену піну знімають металевим скребком у зважений стакан так, щоб не захоплювати пульпу. Зняту піну висушують на піщаній бані і зважують отриманий концентрат. Залишену в камері пульпу (хвости) по завершенню флотації виливають в склянку. Флотаційну камеру обмивають водою і ополоски переносять в склянку. Розчин фільтрують через зважений паперовий фільтр, висушують і знов зважують. Вихід концентрату визначають за формулою:

$$\eta = (m_2 \cdot 100) / m_1,$$

де  $\eta$  – вихід концентрату, %;

$m_2$ -маса концентрату, г;

$m_1$ - маса наважки кам'яного вугілля для флотації, г.

**Ступінь концентрації** – це відношення маси наважки до маси концентрату:

$$R = \frac{m_1}{m_2},$$

Результати досліду занести у таблицю:

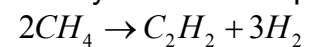
Взяли			Отримали		Вихід концентрату, %	Ступінь концентрації, %
продукту, г	гасу, мл	піноутворювача, мл	концентрат, г	хвости, мл		

### Приклади розв'язку задач

**Приклад 1.** В результаті електрокрекінгу природного газу наступного складу, % об.:  $CH_4$  – 98,  $N_2$  – 2 в газі, що виходить з апарату, міститься 15 % ацетилену. Розрахувати матеріальний баланс процесу на 1000 м<sup>3</sup> вихідного газу без урахування побічних реакцій.

#### Рішення:

Ацетилен з газоподібних вуглеводнів (головним чином, з метану) можна отримати в електродугових печах за температури 1600 °С та лінійній швидкості газу 1000 м/с за реакцією:



У 1000 м<sup>3</sup> вихідного газу міститься:  $CH_4$  – 980 м<sup>3</sup>,  $N_2$  – 20 м<sup>3</sup>.

Процес відбувається зі зміною об'єму; при повному перетворенні метану в ацетилен в продукційній суміші повинно міститися 25 % ацетилену. Так, за умовою задачі, в продуктах реакції міститься лише 15 % ацетилену, а це означає, що відбувається не повний розклад метану.

Позначимо об'єм (м<sup>3</sup>) метану, що перетворився, через  $V$ . Тоді склад суміші, що виходить з печі, можна подати наступним чином:

$$CH_4 = 980 - V; C_2H_2 = V/2; H_2 = 3/2 V; N_2 = 20.$$

Всього з печі буде виходити  $(1000 + V)$  м<sup>3</sup> суміші (приймаємо за 100 %), 15 % якої складає ацетилен (за умовою задачі).

Отже  $\frac{V/2 \cdot 100}{1000 + V} = 15$ . Розв'язавши рівняння, отримаємо:

$V = 430$  м<sup>3</sup>; склад (м<sup>3</sup>) газу після крекінгу буде наступним:

$$\text{CH}_4 \quad 980 - V = 550 \quad \text{H}_2 \quad \frac{3}{2}V = 645$$

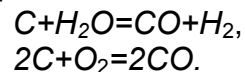
$$\text{C}_2\text{H}_2 \quad V/2 = 215 \quad \text{N}_2 \quad 20$$

Результати розрахунків заносимо до таблиці 1.

Таблиця 1 – Матеріальний баланс печі крекінгу (на 1000 м<sup>3</sup> природного газу)

Статті приходу				Статті витрат			
Компонент	м <sup>3</sup>	кг	% об.	Компонент	м <sup>3</sup>	кг	% об.
CH <sub>4</sub>	980	695	98	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	215	248	15,0
N <sub>2</sub>	20	25	2	CH <sub>4</sub>	550	388	38,5
				H <sub>2</sub>	645	58	45,0
				N <sub>2</sub>	20	25	1,5
Загалом	1000	720	100	Загалом	1430	719	100

**Приклад 2.** Визначити витрату бурого вугілля (70% масових часток C), водяної пари та повітря для одержання 1000 м<sup>3</sup> генераторного газу, який містить в об'ємних частках, %: CO – 40, H<sub>2</sub> – 18, N<sub>2</sub> – 42. Процес газифікації твердого палива відбувається за двома основними реакціями:



**Рішення:**

Об'єми отриманих газів: CO=400 м<sup>3</sup>, H<sub>2</sub>=180 м<sup>3</sup>, N<sub>2</sub>=420 м<sup>3</sup>. За реакцією за стехіометрією утворюється 180 м<sup>3</sup> CO (H<sub>2</sub>:CO=1:1), відповідно за реакцією кількість отриманого CO становить 400–180=220 м<sup>3</sup>. Відповідно до рівняння кількість O<sub>2</sub>, необхідного для отримання 220 м<sup>3</sup> CO становить 220/2=110 м<sup>3</sup>, що в перерахунку на повітря складе 110/0,21=524 м<sup>3</sup> повітря (кількість азоту, що міститься в повітрі 524–110=414 м<sup>3</sup>).

Об'єм водяної пари =180 м<sup>3</sup> (стехіометрія, реакція ).

Маса вугілля, необхідна для одержання 180 м<sup>3</sup> CO за реакцією, становить  $180 \cdot 12 / 22,4 = 93,43$  кг або з урахуванням вмісту вуглецю у вугіллі  $93,43 / 0,7 = 137,76$  кг.

Маса вугілля, необхідна для одержання 220 м<sup>3</sup> CO за реакцією, становить  $220 \cdot 12 / (22,4 - 0,7) = 168,37$  кг.

Сумарна маса вугілля  $137,76 + 168,37 = 306,13$  кг.

**Приклад 3.** Вологість 150 кг кам'яного вугілля при зберіганні на складі змінилася:

а) з 8,4 до 3,9 %,

б) з 0,2 до 4 %.

Як змінилася маса вугілля?

**Рішення:**

а) в 150 кг кам'яного вугілля при вологості 8,4 % міститься

води:

$$\frac{8,4 \cdot 150}{100} = 12,6 \text{ кг, тоді маса вугілля: } 150 - 12,6 = 137,4 \text{ кг,}$$

Маса води у вугіллі після зберігання на складі:

$$137,4 - 100 - 3,9 = 96,1;$$

$$m_{\text{води}} - 3,9.$$

$$m_{\text{води}} = \frac{137,4 \cdot 3,9}{(100 - 3,9)} = 5,6 \text{ кг.}$$

Тоді маса вугілля після зберігання:  $137,4 + 5,6 = 143$  кг. Зміна маси кам'яного вугілля в результаті зберігання складе:  $150 - 143 = 7$  кг.

Б) в 150 кг кам'яного вугілля при вологості 0,2 % міститься

води:

$$\frac{0,2 \cdot 150}{100} = 0,3 \text{ кг, тоді маса вугілля: } 150 - 0,3 = 149,7 \text{ кг,}$$



Маса води у вугіллі після зберігання складе:

$$149,7 - 100 - 4 = 96;$$

$$m_{\text{води}} - 4.$$

$$m_{\text{води}} = \frac{149,7 \cdot 4}{(100 - 4)} = 6,2 \text{ кг.}$$

Тоді маса вугілля після зберігання:  $149,7 + 6,2 = 155,9$  кг. Зміна маси кам'яного вугілля в результаті зберігання складе:  $155,9 - 150 = 5,9$  кг.

#### Завдання для самопідготовки

- З допомогою яких реакцій можна відрізнити бензин, отриманий при прямій перегонці, від бензину, отриманого при каталітичному крекінгу?
- З яких фракцій перегонки нафти отримують вазелінове масло і парафін? Чому ці речовини на відміну від петролейного ефіру не мають запаху?
- Внутрішню енергію молекул якої із фракцій нафти найлегше реалізувати в теплотехнічній установці?
- Чи відрізнялись би речовини, отримані при пропусканні коксового газу через розчини: розбавленої сульфатної кислоти; концентрованої сульфатної кислоти? Привести приклади реакцій, що ілюструють відповіді.
- Як відрізнялись би за зовнішніми ознаками рідини, отримані при пропусканні коксових газів через: воду, бензол? Який склад газів після цієї процедури?

#### Контрольні питання

- Галузі застосування природного газу. Яку хімічну продукцію виробляють з використанням природного газу?
- Основні продукти переробки нафти. Де їх використовують?
- За якою схемою здійснюється переробка нафти? Які основні продукти отримують при фракційній перегонці нафти?

- В чому сутність каталітичного риформінгу нафти? Які типи продуктів отримують при каталітичному крекінгу, при звичайній схемі крекінгу? Які апарати і процеси використовують при крекінгу нафти?
- В чому сутність коксохімічного процесу? Які продукти отримують в результаті цього процесу? Назвати продукти фракційної перегонки кам'яновугільної смоли. Привести приклади 2-3 сполук, що є складовими кожної фракції.
- Які вуглеводні складають основу продуктів переробки кам'яного вугілля? Які речовини складають основу коксового газу? Де використовують продукти коксохімічного виробництва?

#### Домашнє завдання

- Яким чином переробка кам'яного вугілля пов'язана з розвитком синтетичної органічної хімії?
- Теплота згорання вугілля ( в перерахунку на чистий вуглець) становить 394 кДж/моль, а октану – 5474 кДж/моль. Обчисліть, що вигідніше використовувати ( за масою) як паливо: вугілля чи октан.
- Кількість викидних газів визначається за масовою витратою палива в автівках. Витрата бензину в «міському» режимі складає 7 дм<sup>3</sup>/100 км. Розрахувати об'єм СО та масу кіптяви (сажі), що надходить до атмосфери з 7 автівок при подоланні відстані 200 км. При спалюванні 1 дм<sup>3</sup> бензину утворюється 16 м<sup>3</sup> газової суміші складу, що наведений в таблиці:

Склад газової суміші, що отримують в результаті спалювання 1 дм<sup>3</sup> бензину

N <sub>2</sub> , об. %	77
O <sub>2</sub> , об. %	4,7
H <sub>2</sub> O (пара), об. %	3,5
CO <sub>2</sub> , об. %	11,0
CO, об. %	2,0
Оксиди нітрогену, об. %	0,5
Вуглеводні, об. %	1,2
Альдегіди, об. %	0,1

Кіптява (сажа), г/м <sup>3</sup>	0,024
Бензопірен – 3,4, г/м <sup>3</sup>	15·10 <sup>-6</sup>

### Теми рефератів

1. Склад нафти різних родовищ.
2. Підготовки нафти до переробки.
3. Фізичні і хімічні методи переробки нафти.
4. Атмосферно-вакуумна установка для перегонки нафти.
5. Хімічні методи переробки нафти, їх класифікація за умовами проведення процесу і кінцевими продуктами.
6. Хімічні реакції, які протікають при піролізі рідкої сировини, каталітичному крекінгу і риформінгу.
7. Товарні нафтопродукти, їх значення в народному господарстві.
8. Октанове число бензину і методи його підвищення.

### Лабораторна робота №7. Властивості розчинів високомолекулярних сполук

#### Теоретична частина

Хімія і технологія полімерів на сучасному етапі розвитку науки і техніки є однією з найбільших їх галузей. Величезна кількість науковців працює у сфері синтезу, дослідження властивостей і переробки полімерів. Це пов'язано з тим, що сьогодні полімери широко увійшли в життя людини, а хіміки навчились синтезувати високомолекулярні сполуки (ВМС) з наперед заданими властивостями (полімерні композиційні матеріали, лаки і фарби, синтетичні волокна тощо).

Природні ВМС складають основну частину маси живої матерії. До них належать целюлоза, лігнін, крохмаль, білки, нуклеїнові кислоти. Відносно недавно було встановлено, що ці речовини, а також інші важливі природні речовини (каучук, смоли, натуральні волокна), утворені молекулами гігантами – макромолекулами. Ці речовини одержали загальну назву – високомолекулярні сполуки (ВМС).

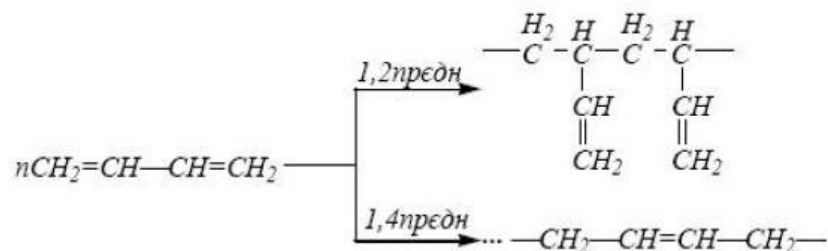
Хімічна галузь, як і наука з хімії ВМС, розвивалась складним шляхом дослідження і встановлення структури природних

біополімерів, а потім – пошуками синтетичних замінників цих матеріалів. Виникли нові галузі промисловості (синтетичний каучук, штучні волокна, лаки і фарби, будівельні матеріали), були синтезовані нові за властивостями ВМС і виникла галузь синтезу пластичних мас, елементорганічних ВМС, полімерних волокон, що дають матеріали з властивостями, яких не існує в природі.

Вивчення властивостей розчинів високомолекулярних сполук відіграло величезну роль у розвитку колоїдної хімії. Перші дослідження дифузії, осмосу, оптичних властивостей колоїдів були проведені з розчинами желатини, агару, целюлози, тобто з розчинами ВМС. При цьому з'ясувалося, що розчини ВМС більш стійкі в порівнянні з золями. Протягом тривалого часу це пояснювалося високою спорідненістю розчинених речовин до розчинника (дисперсійного середовища) і пов'язаною з цим високою сольватацією. Це знайшло відображення в історично сформованій назві таких розчинів – **ліофільні золі чи оборотні колоїди** на відміну від **ліофобних золів – звичайних (необоротних) колоїдних систем**. Пізніше була знайдена справжня причина термодинамічної стійкості „ліофільних золів” – відсутність поверхні поділу фаз і поверхневої енергії – їх гомогенність. Було показано також, що, хоча властивості розчинів високомолекулярних сполук значною мірою визначаються їхньою спорідненістю до розчинника, частка розчинника, що увійшов у сольватні оболонки, не дуже велика. Тому правильним варто вважати термін „розчини ВМС” чи „молекулярні колоїди”, а не „ліофільні золі”.

У макромолекулах ВМС можуть міститися сотні, тисячі, десятки тисяч і більше молекул мономерного ланцюга. Молекулярна маса (ММ) полімерів може досягати декількох мільйонів. Однак більшість полімерів, що знайшли практичне застосування, мають ММ – 5000–200000. Змінюючи вихідні речовини і послідовність чергування атомів у ланцюгах, можна змінювати властивості полімерів і одержувати з них вироби пружні і гнучкі чи тверді. А саме від виду ланцюга полімеру залежать такі властивості, як розчинність, пластичність, здатність при нагріванні переходити у в'язкотекучий стан, адгезійна здатність.

Залежно від будови макромолекул полімери поділяються на **лінійні, розгалужені і просторові**. Якщо молекули мономера біфункціональні, то утворюються лінійні полімери, оскільки під час росту макромолекули біфункціональність залишається постійною. Довжина лінійних макромолекул перевищує їхній поперечний розмір на кілька порядків. Якщо функціональність реагуючих молекул мономерів більше двох, то в процесі полімеризації функціональність молекули збільшується і утворюється полімер з просторовою структурою (зшиті полімери, наприклад вулканізований каучук, „зшитий” дисульфідними містками). За певних умов утворюються **розгалужені полімери** (з бічними відгалуженнями від основного ланцюга), які мають проміжні властивості між лінійними і зшитими полімерами.



Лінійні полімери володіють високоеластичними властивостями, добре розчиняються. Їх застосування ґрунтується на здатності утворювати волокна і, відповідно, нитки. Полімери з просторовою сітчастою структурою, яка формується в результаті поперечного зв'язування лінійних ланцюгів (зшивка) менш еластичні, мають більшу твердість. Такий полімер повністю втрачає розчинність і здатен лише набрякати із збільшенням об'єму. Макромолекули в полімері чи його розчині мають різні конформації. Граничними є витягнутий ланцюг і глобулярна макромолекула (згорнута в клубок) з густиною, близькою до густини полімеру. Найбільш вірогідний стан макромолекули відповідає формі статистичного клубка з безперервно змінними розмірами і конформацією. При взаємодії макромолекул утворюються асоціати (надмолекулярні структури) різних розмірів і форми.

Залежно від поведінки при нагріванні полімери поділяються на **термопластичні і термореактивні**. За походженням полімери діляться на **природні** – полісахариди (целюлоза, крохмаль, білки,

натуральний каучук) і **синтетичні** (смоли, пластмаси, волокна, каучуки, лаки). Речовини з проміжною ММ називають **олігомерами** (з грец. *оліго* – небагато, *мерос* – частина). **Штучні** ВМС мають природну основу, що змінена під час хімічних перетворень. **Синтетичні** полімери, у свою чергу, поділяються залежно від способу одержання на **полімеризаційні та поліконденсаційні** ВМС, а також співполімери. Сюди також належать **привиті й модифіковані** полімери, одержані шляхом полімераналогічних перетворень готових ВМС.

Синтетичні полімери поділяють на карболанцюгові і гетероланцюгові. До **карболанцюгових полімерів** регулярної будови належать поліпропілен, полівінілхлорид. Чим більша регулярність будови, тим більшою мірою проявляється здатність полімеру до кристалізації і вища міцність волокон. Із збільшенням ступеня розгалуженості і порушенням регулярності будови збільшуються еластичні властивості полімерів (полібутен). Найбільш відомі **гетероланцюгові полімери** – поліефіри, поліаміди, поліуретани, полікарбонати, зокрема капрон, лавсан, найлон.

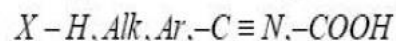
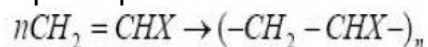
За агрегатним станом полімери можуть бути **рідкими** (розчини, емульсії, в'язкі маси) і **твердими** (гранули, порошки, шматки). Так як молярна маса ВМС велика, вони можуть знаходитися тільки в конденсованому стані. У залежності від гнучкості макромолекул розрізняються три аморфних стани: **в'язкотекучий, еластичний і склоподібний (крихкий)**. Атоми і групи атомів у макромолекулах знаходяться в стані обертально-коливального руху щодо кожного зв'язку C—C. У залежності від інтенсивності цього руху макромолекула може поводитися або як тверда, або як ідеально гнучка нитка. Одна й та ж речовина може бути пластичною і крихкою у залежності від температури. Велику роль відіграє і хімічний склад. Найбільш гнучкі макромолекули неполярні і складаються з вуглеводневих ланцюжків. Поява полярних груп (—COOH, —OH, —Cl, —NH<sub>2</sub>) робить макромолекули більш твердими, а полімери більш крихкими. Речовини, що мають просторову структуру, нееластичні, крихкі та звичайно нерозчинні.

Особливу групу складають кремнійорганічні (основний ланцюг складають атоми кремнію і кисню: —Si—O—Si—O—) та інші

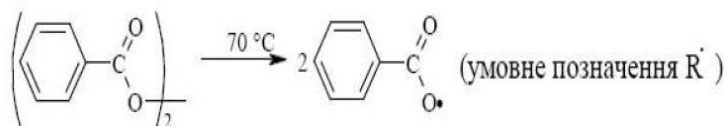
**елементорганічні полімери**, в основному ланцюгу яких можуть міститися атоми бору, алюмінію, титану, олова, зв'язані з кремнієм через кисень. Неорганічні полімери мають неорганічні основні ланцюги і не містять органічних бічних радикалів. На відміну від органічних полімерів, неорганічні ВМС не мають довгих ланцюгів, отже для них не характерний еластичний стан. Типовими представниками неорганічних гетероланцюгових полімерів є оксиди кремнію, алюмінію, титану, олова, бору, змішані оксиди типу алюмосилікатів.

**Полімери** - це речовини, які складаються з макромолекул, утворених приєднанням великого числа малих молекул мономерів одна до одної. Малі молекули, які в комбінації утворюють макромолекулу, називають **мономерами**, а реакції утворення ВМС – полімеризацією і поліконденсацією.

**Полімеризація** – процес утворення під високим тиском високомолекулярних з'єднань із ненасичених низькомолекулярних речовин (мономерів) шляхом приєднання, при якому не утворюється побічних продуктів. При цьому елементи складу полімерів і мономерів однакові. Головні представники полімеризаційних (адитивних) ВМС – полімери вінільних мономерів (табл.1). У результаті взаємодії таких мономерів подвійний зв'язок перетворюється в насичений за схемою:



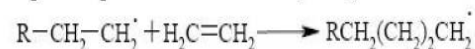
**Радикальна полімеризація** може ініціюватись, наприклад, пероксидом бензоїлу:



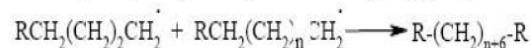
зародження ланцюга



зростання ланцюга



обрив ланцюга

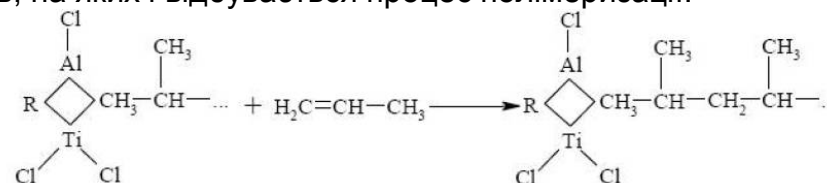


Полімери, що утворюються при радикальній полімеризації, не мають регулярної будови полімерного ланцюга.

**Координаційно-іонна полімеризація** під дією каталізаторів Циглера-Натта дає змогу отримати лінійні та стереорегулярні полімери. Каталізатори (металокомплекс) отримують взаємодією солей перехідних металів ( $TiCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ) з органічними похідними металів ( $AlR_3$ ,  $Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  $ZnR_2$ ,  $RMgCl$ ):



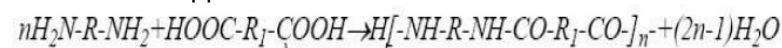
Роль каталізаторів Циглера-Натта зводиться до утворення активних центрів, на яких і відбувається процес полімеризації:



**Поліконденсація** – процес утворення високомолекулярних з'єднань шляхом знищення елементів складу з виділенням деяких низькомолекулярних продуктів (води, водню, хлору). При цьому елементи складу полімерів і мономерів відрізняються (табл.2). На відміну від полімеризації поліконденсація є ступінчастим процесом, у якому послідовно приєднуються одна молекула до іншої.

Приклади реакцій поліконденсації:

а) утворення поліамідів:



$(-CO - NH - R-)$  – елементарна ланка – група, що повторюється.

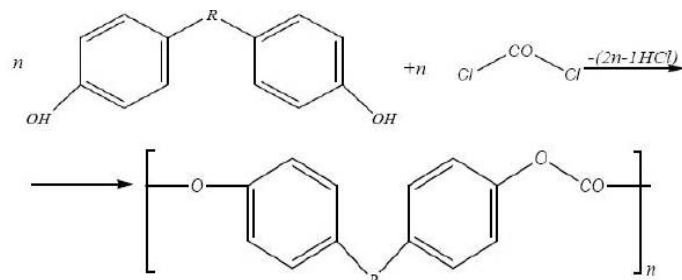
Таблиця 1 - Типові полімеризаційні ВМС

Полімер	Мономер	Елементарна ланка
Поліетилен	$CH_2 = CH_2$	$(-CH_2 - CH_2 -)_n$
Полістирол		
Полівінілхлорид	$CH_2 = CHCl$	$-CH_2 - CHCl -$
Поліізобутилен		
Поліакрилонітрил	$H_2C = \underset{\substack{  \\ CN}}{CH}$	
Поліметилметакрилат		
Полівінілацетат	$H_2C = \underset{\substack{  \\ OSOCH_3}}{CH}$	
Полівініліденхлорид	$CH_2 = CHCl_2$	
Політетрафторетилен	$CF_2 = CF_2$	
Поліізопрен	$H_2C = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{C} - \underset{\substack{  \\ H}}{C} = CH_2$	

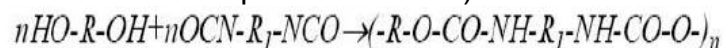
Таблиця 2 - Типові конденсаційні ВМС

Полімер	Характерний зв'язок	Реакція утворення
Поліамід	$-CO - NH -$	$H_2N-R-NH_2 + HOOC-R_1-COOH \rightarrow (-NH-R-NH-CO-R_1-CO-)_n + H_2O$ ; $H_2N-R-NH_2 + ClOC-R_1-COCl \rightarrow (-NH-R-NH-CO-R_1-CO-)_n + HCl$
Білок, вовна		$H_2N-R-COOH \rightarrow (-NH-R-CO-)_n + H_2O$
Складний поліефір	$-CO - O -$	$HO-R-OH + HOOC-R_1-COOH \rightarrow (-O-R-O-CO-R_1-CO-)_n + H_2O$
Поліуретан	$-O - CO - NH -$	$HO-R-OH + OCN-R_1-NCO \rightarrow (-OR-OCO-NH-R_1-NH-CO-)_n$
Фенолоформальдегідний	$-Ar - CH_2 -$	
Сечовиноформальдегідний	$-CO - NH - CH_2 -$	$NH_2-CO-NH_2 + CH_2O \rightarrow (-NH-CO-NH-CH_2-)_n + H_2O$
Полісілоксан	$-Si - O -$	$HO-SiR_2-OH \rightarrow (-SiR_2-O-)_n + H_2O$

Якщо  $R = (CH_2)_6$  – гексаметилендіамін,  $R_1 = (CH_2)_6$  – адипінова кислота, то в наведеному прикладі утворюється найлон – 6,6.  
 б) утворення полікарбонатів:



в) утворення поліуретанів (без виділення низькомолекулярної речовини НМС):



**Співполімери** – ВМС, що містять два або три типи елементарних ланок табл.3). З допомогою співполімеризації можна в широкому діапазоні змінювати властивості полімеру, синтезувати ВМС із заздалегідь заданими властивостями.

**Номенклатура:**

- полімеризаційні і поліконденсаційні ВМС, синтезовані з одного мономера, називають, як правило, за назвою мономера з префіксом полі-, наприклад полівінілхлорид ПВХ;
- співполімери – з префіксом співполімер стиролу й ПВХ;
- конденсаційні полімери з двох мономерів за їх хімічною назвою двох мономерів з префіксом полі-: поліетиленглікольтерефталат

Залежно від вимог до полімеру і умов подальшої переробки й використання застосовують 4 **основні промислові способи полімеризації**: полімеризація в блоці або в масі; полімеризація в розчині; емульсійна і суспензійна полімеризація.

**Полімеризація в блоці або масі.** Для проведення полімеризації мономерів у масі за точно витриманої температури розчиняють ініціатор у мономері. За необхідності в реакційну масу вводять регулятори й пластифікатори. Готовий полімер може мати форму блока, трубки, стержня і т.д. Таким шляхом отримують найбільш прозорі матеріали – органічне скло. Відомі два способи блочної полімеризації:

1.Полімер розчинний у мономері (акрилати). Через велику в'язкість і погану теплопровідність реакційної маси теплота реакції відводиться недостатньо швидко, унаслідок чого виникають місцеві

перегріву, що призводять до зменшення ММ і полідисперсності. Значна усадка під час полімеризації в блоці, що зв'язана з різницею в d мономера і полімеру, зменшує точність "відливки". Метод полімеризації в масі використовують у техніці обмежено, найчастіше – для одержання поліметилметакрилатів, ПСТ.

Таблиця 3- Типові співполімери

Співполімер	Мономери	Елементарна ланка
Синтетичний каучук бутадієн-стирольний (СКБС)	Бутадієн, стирол	
Синтетичний каучук бутадієн-стирольний-нітрильний (СКБСН)	Бутадієн, стирол, нітрил акрилової кислоти	
Карбоксилатні СК	Бутадієн, стирол, АК, МАК	$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(COO-)$
Вінілхлорид - Вінілацетат	Вінілхлорид, вінілацетат	
Вінілхлорид - бутилакрилат	Вінілхлорид, бутилакрилат	
Синтетичний каучук етилен-пропіленовий (СКЕП)	Етилен, пропілен	
Співполімер стиролу й малеїнового ангідриду-стиромаль	Стирол, малеїновий ангідрид	

2. Полімер нерозчинний у мономері (ВХ, НАК). Трохи знімаються попередні обмеження. Полімер осаджується, реакцію зупиняють і відділяють нерозчинний полімер від мономера.

**Полімеризація в розчині.** Розрізняють 2 випадки: а) полімер і мономер розчинні в розчиннику; б) полімер осаджується в міру утворення. У першому випадку продуктом є розчин полімеру, який можна безпосередньо застосовувати як лак, клей або для просочування (тканин, пластиків). Цей метод зручний, якщо в подальшому після синтезу полімер підлягає обробці в розчиненому вигляді. У зв'язку з реакцією передачі ланцюга радикальна полімеризація в розчині дає відносно низькомолекулярні продукти. Другий випадок дає більш високомолекулярні продукти.

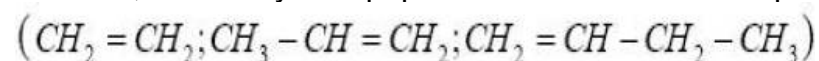
Так, у суміші води й метанолу 1:1 ММ поліметилметакрилату досягає 166000. З цієї причини, а також завдяки легкості відокремлення полімеру від мономера, цей метод знайшов значне застосування, особливо для іонної полімеризації, коли передача ланцюга на розчинник слабо виражена.

Роль розчинників дуже важлива для процесів полімеризації, під час яких реакція протікає практично миттєво (іонна полімеризація). При цьому кількість тепла, що виділяється за одиницю часу, дуже велика, надлишок його відводиться на розчинник. Так, під час низькотемпературної іонної полімеризації застосовують рідкі, але леткі за температури реакції розчинники: етан, пропан та ін. У разі додавання розчинника зменшується в'язкість системи, що полегшує перемішування й відвід надлишкової теплоти.

**Емульсійна полімеризація.** Для проведення емульсійної (латексної) полімеризації (ЕП) мономер попередньо диспергують у воді і у вигляді емульсії полімеризують. Кінцевий продукт реакції являє собою колоїдний розчин полімеру. Такі колоїдні розчини синтетичних полімерів за аналогією з латексом натурального каучуку одержали назву синтетичних латексів. Для полегшення емульгування мономера й зростання агрегативної стійкості латексів у систему вводять спеціальні поверхнево-активні речовини-емульгатори (СЖК, солі органічних сульфокислот, синтетичні миючі засоби, мила). Їх дія полягає в зменшенні поверхневого натягу на межі розділу фаз мономер–вода.

Синтез будь-якого полімеру складається з двох етапів – одержання мономера й перетворення його в полімер. Мономери – це НМС, які під час взаємодії здатні утворювати макромолекули ВМС. Для реалізації реакції полімеризації молекула мономера повинна мати кратні-ненасичені зв'язки, нестійкий цикл або не менше двох реакційноздатних функціональних груп.

Найбільш важливими видами сировини для виробництва мономерів є нафта, природні й попутні гази та продукти їх первинної перегонки (вони дають найбільш чисті сполуки). Менше значення мають продукти сухої перегонки кам'яного вугілля й деяких інших видів твердого палива (торф, сланці). Етилен, пропілен, бутілен одержують безпосередньо з фракцій нафти з допомогою піролізу або каталітичного дегідрування. Вони можуть безпосередньо використовуватись для одержання полімерів, оскільки мають подвійні зв'язки, або можуть перероблятися в інші мономери.



У багатьох ВМС групи атомів, які входять у молекулу, розташовані вздовж однієї лінії, утворюючи своєрідний ланцюг, довжина якого часто перевищує розміри колоїдних міцел ( $>10^{-7}$  м). Молекули ВМС можуть мати різну форму: закручуватись у спіралі, клубки, з'єднуватись містками чи перемичками з сусідніми молекулами, що, звичайно, впливає на властивості ВМС і їх розчинів. Розчини ВМС нагадують колоїдні системи. Саме тому до 60-х років ХХ століття розчини ВМС розглядалися як один з класів колоїдних систем. Враховуючи їх високу агрегативну стійкість, обумовлену активною взаємодією ВМС з розчинником, їх називали **ліофільними** колоїдами, а у випадку водних розчинів — **гідрофільними** колоїдами.

У роботах В.А. Каргіна і інших вчених однозначно доведено, що *розчини ВМС не є золями*, а утворюють гомогенні (однорідні) істинні розчини, у яких розчинені речовини розподілені в розчиннику не як тверді чи рідкі частинки, а як молекули чи іони. Таким чином, розчини ВМС не відрізняються від розчинів низькомолекулярних сполук, але *через гігантські розміри* своїх молекул за деякими

властивостями нагадують золі. До таких властивостей належать: нездатність розчинених речовин проникати через напівпроникні перегородки, доступні для низькомолекулярних речовин, мала швидкість дифузії, уповільнене протікання деяких хімічних процесів, невелике значення осмотичного тиску. Розчини *ВМС* близькі до колоїдних також за своїми оптичними властивостями: вони мають підвищену мутність, у них спостерігається конус Тиндала.

Про подібність розчинів *ВМС* і низькомолекулярних сполук свідчать: самовільне утворення розчину і оберненість процесу «тверда фаза↔розчин», висока стійкість утворених розчинів, можливість отримання розчинів високих концентрацій. Внаслідок термодинамічної стійкості розчинів *ВМС* процеси, які відбуваються в них при зміні температури, тиску і концентрації, повністю обернені, тоді як колоїдні системи при незначних змінах зовнішніх умов звичайно руйнуються.

Процес розчинення твердих *ВМС* відрізняється від розчинення низькомолекулярних речовин. Перед розчиненням *ВМС* завжди відбувається набухання, під час якого молекули розчинника проникають у середовище *ВМС*. Маса і об'єм *ВМС* збільшуються у цьому разі в декілька разів. Розрізняють необмежене і обмежене набухання. При необмеженому набуханні процес закінчується повним розчиненням твердої *ВМС*, при обмеженому – процес зупиняється на певній стадії. Так, у бензині вулканізована гума лише набухає, а каучук (сира гума) – розчиняється повністю.

Швидкість і ступінь набухання залежать від природи *ВМС* і розчинника, а також від температури, тиску, рН середовища, наявності у розчині електролітів і ряду інших факторів. При обмеженому набуханні процес набухання спочатку відбувається інтенсивно, а потім швидкість його поступово знижується. Залежність швидкості набухання від часу описується степеневим рівнянням:

$$i = kt^{\gamma}$$

де  $i$  – кількість поглиненого розчинника, віднесена до 1 г *ВМС*;

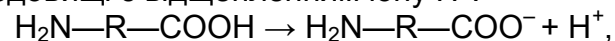
$k$  – константа швидкості набухання;

$t$  – тривалість досліду, с;

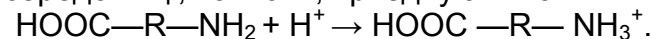
$\gamma$  – константа ( $\gamma < 1$ ).

Рівняння, яке описує процес набухання, збігається з рівнянням Фрейндліха для адсорбції газів і розчинених речовин на поверхні твердих тіл. Така подібність не випадкова: і швидкість адсорбції, і швидкість набухання визначаються швидкістю дифузійних процесів.

При набуханні желатину, крохмалю і інших біополімерів суттєвий вплив виявляє рН середовища. Білки, як відомо, складаються з амінокислотних залишків, тобто містять дві іоногенні групи: карбоксильну  $-\text{COOH}$  з кислотними властивостями і аміногрупу  $-\text{NH}_2$  з основними властивостями. Тобто, білки є амфотерними електролітами (амфолітами), які дисоціюють в лужному середовищі з відщепленням іону  $\text{H}^+$ :



а в кислому середовищі, навпаки, приєднують йон  $\text{H}^+$ :



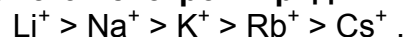
Таким чином, залежно від реакції середовища молекули білків набувають позитивного чи негативного заряду, який впливає на форму молекул. Набуття заряду молекулами призводить до зміни їх властивостей: зростає швидкість набухання, збільшується в'язкість розчинів, підвищується їх електропровідність тощо. Природно, що заряд молекул білків визначається реакцією середовища. Якщо число позитивних зарядів стає рівним числу негативних, то сумарний заряд молекул – нулю. Такий стан білкових молекул називається **ізоелектричним**. Значення рН середовища, при якому досягається ізоелектричний стан, називається **ізоелектричною точкою** (*IET*). Число карбоксильних і аміногруп, а також розташування їх у молекулах різних білків значно відрізняються. Це призводить до суттєвої різниці їх *IET* (від ~4 до ~12). В *IET* білки не мають електрофоретичної рухливості, характеризуються мінімальною стійкістю, в'язкістю, електропровідністю, ступенем і швидкістю набухання.

Властивості розчинів білків залежать не лише від концентрації іонів  $\text{H}^+$ , а й від вмісту інших речовин, які знаходяться в розчині. Так, при введенні у розчини білків значних кількостей електролітів відбувається їх висолювання. Ззовні цей процес нагадує коагуляцію: розчин мутніє, з'являються частинки, які випадають в осад. Але механізм цих явищ принципово різний. При

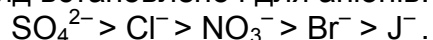


коагуляції золів відбувається стиснення *ПЕШ*, міцели починають «прилипати» одна до одної, золь руйнується. Зменшення розчинності *ВМС* пов'язане з «відніманням» молекулами чи іонами висолуючої речовини молекул води з гідратної оболонки, яка оточує молекули *ВМС*. Можна сказати, що відбувається боротьба за воду між макромолекулами *ВМС* і іонами солі, які зви-чайно мають більшу здатність до гідратації. Критичні концентрації висолювання (поріг висолювання) в тисячі раз перевищують пороги коагуляції, і висолювання звичайно чітко фіксується при додаванні сухих солей.

За своєю гідратаційною, а отже, і висолуючою здатністю іони розташовуються у так звані **ліотропні ряди**:



Аналогічний ряд встановлено і для аніонів:



Висолювання — обернений процес, оскільки при розбавленні водою осад *ВМС* розчиняється. Висолювання білків підсилюється при значеннях рН, близьких до *ІЕТ*. Метод висолювання *ВМС* використовують у різних хімічних виробництвах.

#### Демонстраційний дослід захисної дії *ВМС* на гідрофобні золі

*Реактиви та обладнання*: золь мастики або сірки, желатин 1%-й, NaCl насичений, 2 скляні пробірки.

До 10 мл золю мастики або сірки в пробірці приливають 1 мл 1%-го розчину желатину. В другій пробірці заливають 10 мл золю без желатину. Після перемішування в обидві пробірки додають декілька крапель насиченого розчину хлориду натрію, і спостерігають за змінами, що відбуваються в цих пробірках.

Золь без додавання желатину коагулює дуже швидко від прилитого електроліту. В пробірці, де було додано розчин желатину, коагуляція не спостерігається – додавання гідрофільного золю до гідрофобного підвищило його агрегативну стійкість.

#### Демонстраційний дослід стійкості золів желатини при різних значеннях рН

*Реактиви та обладнання*: желатина, етиловий спирт, індикаторний папір для визначення рН, 5 циліндрів з притертими пробками, 5 колб на 50 мл, колба на 100 мл, 5 піпеток на 100 мл, піпетка на 15 мл, водяна баня, чорний екран розміром 50×30 см.

Заздалегідь, до проведення досліду готують розчини желатини з різними значеннями рН. Для цього розчин желатини розливають у 5 колобочок по 15 мл і приливають по краплях оцтової кислоти і аміаку до наступних значень рН желатини: 1 – 2,5...3; 2 – 3,7...4; 3 – 4,7 (ізо-електрична точка желатини); 4 – 6,3...6,7; 5 – 8. Колбочки ретельно перемішують, вимірюють значення рН з точністю до 0,1, і доводять об'єм кожної колбочки дистильованою водою до 20 мл (концентрація желатини при цьому складає 75%).

В кожний з п'яти циліндрів наливають по 100 мл етилового спирту, а потім вносять піпеткою по 10 мл розчину желатини з різним значенням рН. Циліндри закривають пробками, енергійно струшують для перемішування рідин, а потім виставляють їх на стіл на фоні чорного екрану в порядку збільшення рН.

Найбільше помутніння (повне руйнування золю) спостерігається в циліндрі, де розчин желатини знаходиться в ізоелектричному стані (рН 4,7). В циліндрах зі слабкокислими та слабколужними розчинами спостерігається лише невелике помутніння, в циліндрах зі сильнокислими та сильнолужними розчинами желатини помутніння не спостерігається взагалі.

#### Дослідження швидкості набухання

*Реактиви та обладнання*: желатина, дистильована вода, ваги, фільтрувальний папір.

Досліджуваний об'єкт зважують разом з прикріпленим до нього металічним дротом і занурюють у рідину. Через кожні 10...15 хв, а в кінці досліду – через 30...40 хв об'єкт виймають з рідини за дріт, обережно просушують фільтрувальним папером і зважують. Проводять не менше 5...6 дослідів. Результати вимірювань заносять до таблиці 1. Після закінчення вимірювань будують графік залежності  $i=f(t)$ . Константи  $K$  і  $\gamma$  визначають двома методами — графічно (з графіку залежності  $\lg i = f(\lg t)$ ) та за методом МНК.

Таблиця 1- Приклад оформлення результатів досліду

Час початку досліду	Тривалість набухання т, хв	Маса зразка, г	Маса поглиненої рідини, г	Маса поглиненої рідини, віднесена до 1 г зразка, г	$\lg i$	$\lg t$
8.40	0	0.50	—	—	—	—
8.50	10	0.58	0.08	0.16	0.796	1
...	...	...	...	...	...	...

### Визначення ізоелектричної точки желатину методом набухання

**Реактиви та обладнання:** розчини 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 7 стаканчиків на 50 мл, пластини з желатину, рН-метр, фільтрувальний папір, ваги.

Приготувати 7 буферних розчинів, взявши для цього наступні об'єми 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  і 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , мл: 1,8 і 8,2; 2,6 і 7,4; 3,7 і 6,3; 4,9 і 5,1; 6,0 і 4,0; 7,0 і 3,0; 8,2 і 1,8. Далі потрібно розрахувати значення рН в кожному розчині і виміряти його на рН-метрі. До всіх стаканчиків з буферними розчинами опустити пластинки желатину однакової товщини і приблизно однакові за масою. Через 50...60 хв. зразки желатину вийняти з розчину, просушити фільтрувальним папером і зважити. Розрахувати зміну маси зразків на 1 г вихідної маси желатину і розрахувати ступінь набухання зразків (%). Побудувати за отриманими даними графік в координатах ступінь набухання–рН розчину. За мінімальною величиною ступеню набухання визначити *IET* желатину, порівняти отримане значення з табличними даними (*IET* желатину дорівнює 4.7).

### Висолювання високомолекулярних сполук

**Реактиви та обладнання:** розчини ВМС (желатин, крохмаль, тощо), сухі солі –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , пробірки, ваги.

У 3...4 пробірки залити по 5 мл одного з розчинів ВМС (за завданням викладача). Зважити по 2 г сухих солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ). В першу пробірку додати ~0,2...0,3 г однієї з солей і перемішувати до повного розчинення солі. Повторити додавання солі до появи помутніння розчину з наступним утворенням осаду. Зважити сіль, яка залишилась, і розрахувати поріг висолювання за рівнянням:

$$C=1000(a-b)/M \cdot V$$

де  $a$  – вихідна маса солі, г;

$b$  – маса невикористаної солі, г;

$M$  – молекулярна маса солі;

$V$  – об'єм розчину ВМС, мл.

Дослід провести з 2...3 солями. Оскільки вихідні розчини ВМС можуть бути трохи каламутні, в одну з пробірок залити вихідний розчин ВМС і використовувати її для порівняння.

**Гель** – це структура у формі просторових сіток, яку утворюють колоїдні частинки або макромолекули полімерів. Якщо

гелі утворені твердими колоїдними частинками типу  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  тощо, то вони називаються крихкими гелями. Якщо просторова сітка утворена макромолекулами ВМС, то гелі називають еластичними або драглями. Крихкі гелі мають двофазну гетерогенну структуру, а еластичні – гомогенну. Гелі відіграють важливу роль у живій природі. До них належать м'ясо тварин і риб, оболонки клітин, волокна м'язових тканин, волосся тощо. Шкіра і тканини з природних і штучних волокон, хліб – все це гелі різної консистенції.

**Крихкі гелі.** Крихкі гелі утворюються в основному неорганічними колоїдами. Структура крихких гелів характеризується великою кількістю капілярів діаметром 2...4 нм. Висушені зневоднені крихкі гелі міцно адсорбують стінками капілярів воду або інші рідини, які його змочують. При досить великому тиску пари в капілярах відбувається капілярна конденсація. Капілярна конденсація не має вибіркового характеру, її природа суто фізична. Після висушування гель стає крихким, жорстким. При контакті з водою він не набухає, залишаючись твердим і крихким і його об'єм мало змінюється. Такі гелі називають також ненабухаючими.

Крихкі гелі можуть поглинати будь-яку рідину, яка змочує гель. Цей процес супроводжується специфічним явищем, яке отримало назву **гістерезису**. Його суть полягає в тому, що в гелях при однакових умовах досліду обводнення і зневоднення проходять не за однією й тією ж схемою, як це властиво зворотнім процесам. Поглинання і втрата води гелем є циклічним процесом, але криві обводнення і обезводнення не збігаються. Причина гістерезису полягає або в незворотних змінах, які відбуваються в системі під час прямого процесу, або великому інтервалі часу встановлення в системі рівноважного стану. Так, при зневодненні вузькі капіляри здатні швидко зменшувати свій об'єм (висихати) і значно повільніше відновлювати його при обводненні.

**Еластичні гелі (драгли).** Найбільш характерною властивістю драглів є їх пружність, еластичність. Розчини ВМС, які мають слабкі міжмолекулярні зв'язки, характеризуються великою текучістю. Драгли здатні протидіяти текучості і до певної межі поводити себе як еластичне тверде тіло. Ступінь еластичності залежить від

концентрації. Зі збільшенням числа міжмолекулярних зв'язків в одиниці об'єму зростає жорсткість утвореного гелю.

Деякі драглі мають **тиксотропні** властивості. Під впливом механічної дії можуть руйнуватись зв'язки між макромолекулами і вся система стає текучою. Через певний час ці зв'язки відновлюються і знову утворюються драглі. Швидкість дифузії іонів і молекул у драглях визначається складністю їх структурної просторової сітки. Якщо концентрація драглів невисока, то дифузія низькомолекулярних речовин проходить практично з тією ж швидкістю, що і в чистому розчиннику. Це явище обумовлене наявністю досить великих проміжків між макромолекулами. У концентрованих драглях рухливність іонів і молекул стає значно меншою внаслідок великої в'язкості структурованої системи. Якщо розмір частинок речовин, які дифундують, буде настільки великим, що вони не зможуть пройти через макромолекулярну сітку, то дифузія не буде відбуватись. На цьому явищі ґрунтується дія мембран. В організмах тварин і рослин різні білкові і білковоліпідні мембрани сприяють селективному поглинанню і транспортуванню різних речовин. Слід також відмітити, що затримка пористими мембранами різних частинок пояснюється не лише розмірами пор, а й адсорбцією і зарядом частинок. Велике значення мають мембрани, які вибірково затримують іони. У таких мембранах стінки пор мають певну кількість фіксованих іоногенних груп з відповідними компенсуючими іонами. Компенсуючи іони внаслідок обмінної адсорбції можуть замінюватись іншими іонами. Такі мембрани виконують функції іонообмінників. Якщо пори в мембранах вузькі, то їх можна використовувати для фільтрації солей з розчинів.

Процес отримання драглів зумовлений утворенням структурної сітки. **Драглі** – це гомогенна система, яка складається з ВМС і розчинника. Суцільна просторова сітка утворюється внаслідок утворення хімічних і водневих зв'язків. Драглі можна розглядати як розчини ВМС, які під дією зовнішніх факторів втратили текучість. У процесі драглювання в'язкість зростає і після закінчення процесу досягає певної величини. В'язкість, пов'язана з утворенням структурної сітки, називається **структурною**. Якщо структурна сітка утворюється у всьому об'ємі, то рух макромолекул

припиняється і драглі набувають властивостей твердого тіла. На процес утворення драглів впливають температура, величина рН, природа і концентрація ВМС, присутність електролітів. Характерною властивістю драглів є їх пружність. Якщо міцних зв'язків між макромолекулами досить багато, то полімер практично не набухає і за своїми властивостями наближається до склоподібних тіл. Якщо зв'язки між макромолекулами слабкі, то драглі набухають і можуть розчинятись у розчиннику. Набухання драглів має вибіркового характеру. Наприклад, желатин вбирає воду і зовсім не вбирає етанол; каучук вбирає бензол і зовсім не вбирає воду. Набухання визначається характером фізико-хімічної взаємодії між полімером і рідиною. Розрізняють обмежене і необмежене набухання. При обмеженому набуханні драглі вбирають певну кількість рідини, після чого встановлюється рівновага і набухання припиняється. При необмеженому набуханні рідина, проникаючи в драглі, послаблює зв'язки між окремими макромолекулами. Це призводить до руйнування драглів і утворення розчину. Наприклад, папір, який теж належить до драглів, при набуханні втрачає міцність і легко розповзається. Обмежене набухання може переходити в необмежене при підвищенні температури чи зміні складу рідини. При кімнатній температурі желатин обмежено набухає у воді, але при нагріванні до 40...42°C набухання стає необмеженим і утворюється розчин.

Сухий гелю при набуханні збільшується в об'ємі, але його об'єм менший, ніж сума об'ємів сухого гелю і поглиненої рідини. Таке зменшення загального об'єму гелю і поглиненої рідини називається **контракцією**. Зменшення об'єму супроводжується відповідним збільшенням осмотичного тиску. Сили, які спричиняють набухання, можуть бути більшими за осмотичні. Тому, наприклад, сухі зерна пшениці набухають у водному розчині електроліту з великим осмотичним тиском.

Самовільне виділення з гелю рідини при його зберіганні називається **синерезисом**. Це явище пояснює виділення сироватки з кислого молока, черствіння хліба тощо. Для драглів амфотерних білків найбільш яскраво синерезис спостерігається в ізоелектричній точці. При відхиленні рН середовища від ізоелектричної точки синерезис буде зменшуватись, оскільки фрагменти макромолекул

будуть набувати однакового заряду, а це призведе до взаємного відштовхування ланцюгів макромолекул і стабілізації просторової сітки. У цьому разі об'єм драглів збільшується і, як наслідок, зменшується синерезис. Додавання електролітів, які сприяють процесу набухання, як правило, теж зменшує синерезис.

Системи, в яких у рухомій рівновазі перебувають речовини в молекулярно-дисперсному і колоїднодисперсному стані, називають **міцелярними** (або **напівколоїду**):

Молекулярний розчин  $\leftrightarrow$  Колоїдний розчин  $\leftrightarrow$  Гель

Такі системи утворюються при розчиненні поверхнево-активних речовин, а також мила, деяких барвників, танідів. Серед таких систем найбільш ґрунтовно вивчені розчини ПАР. Для напівколоїдів характерне утворення в розчинах міцел. Щодо будови міцел у розчинах ПАР немає єдиної думки. За Мак-Беном у розчинах колоїдних електролітів містяться пластинчаті міцели. Існування таких міцел було доведено рентгенографічними дослідженнями В. Філіпова. За Г. Гартлі міцели мають сферичну форму. Міцела за Дебаєм складається з великої кількості плоских шарів, у кожному з яких полярні групи розташовуються по колу і повернуті до води, а вуглеводневі «хвости» спрямовані один до одного.

Утворення міцел у напівколоїдних системах було підтверджено при вивченні розсіювання світла, осмотичного тиску і тиску пари розчинника. Мінімальну концентрацію розчиненої речовини, при якій можна експериментально виявити колоїднодисперсну фазу, називають **критичною концентрацією міцелоутворення** (ККМ). ККМ виражають у кмоль/м<sup>3</sup> або в процентах розчиненої речовини.

Особливості будови міцел ПАР зумовлюють специфічне розчинення у воді різних органічних сполук, які нерозчинні у воді без добавок ПАР. Цей процес називають солюбілізацією. Механізм солюбілізації залежить від типу сполук, які розчиняються.

Найбільш важлива властивість колоїдних розчинів ПАР – це їх миюча дія. Миюча дія зумовлена комплексом процесів – змочуванням, пептизацією і стабілізацією забруднень. Якщо на поверхні тіла є тверда частинка, то молекули мила орієнтуються навколо неї і відривають її від поверхні. Цьому сприяє зниження поверхневого натягу, зумовлене додаванням мила до води.

Пептизація проявляється в тому, що поверхня тіла і тверда частинка вибірково адсорбують однакові іони. Внаслідок цього виникають сили електростатичного відштовхування, які і спричиняють відрив частинки забруднення від поверхні тіла. Відірвані тверді частинки стабілізуються в рідині завдяки адсорбції молекул чи іонів, їх певній орієнтації і утворенню сольватної оболонки, яка перешкоджає прилипанню частинок бруду до поверхні тіла. Крім того, колоїдні ПАР є хорошими піноутворювачами, і частинки бруду разом з піною легко видаляються водою.

### Демонстраційний дослід явища синерезису

**Реактиви та обладнання:** желатина, крохмаль, танін, йод, тимол, 2 скляні циліндри з притертими пробками, 2 стакани на 150 мл.

Заздалегідь до досліду готують 3%-й розчин желатини і 5%-й розчин йоду. В два циліндри з притертими пробками наливають по 20 мл ще теплих розчинів желатини і крохмалю. Циліндри закривають пробками і залишають у спокою на декілька днів. Через декілька днів спостерігається наступна картина: драглі зменшуються в об'ємі, з них виділилась деяка кількість дисперсійного середовища, яке частково вміщує речовину дисперсійної фази. Досить характерним є те, що драглі стискаючись, зберігають форму того посуду, куди були налиті. Танін і йод використовують для того, щоб довести що дисперсійне середовище частково містить дисперсійну фазу.

### Дослід 1. Вивчення кінетики набухання дисперсних тіл

**Прилади і реактиви:** дистильована вода; органічні рідини (*n*-декан); досліджуваний порошкоподібний матеріал; прилад для визначення змочуваності та набухання порошків; секундомір; ваги аналітичні; піпетка; шприц на 10 мл; фільтрувальний папір  $d=10$  та 20 мм; пінцет, шпатель.

**Теоретичні відомості.** В деяких випадках змочування характеризується не тільки крайовим кутом. Так, при поглинанні рідин порошкоподібними матеріалами і змочуванні поверхонь необхідно, щоб рідина не тільки змочувала досліджувані матеріали (тіла), але й достатньо швидко проникала між частинками

порошкоподібних тіл. Поглинання пористими тілами пов'язане з капілярним тиском в порах з радіусом  $r$ :

$$\Delta p = 2\sigma_{\text{РГ}} \cos\theta/r \text{ або } \Delta p = 2(\sigma_{\text{ТГ}} - \sigma_{\text{ТР}})/r$$

Оскільки звичайно змінити  $\sigma_{\text{ТГ}}$  практично неможливо, щоб  $\Delta p$  була більшою, слід по можливості зменшити  $\sigma_{\text{ТР}}$ . Таким чином, завдання зводиться до того, щоб знайти таку ПАР, яка зменшила б  $\sigma_{\text{ТР}}$ , але не знижувала  $\sigma_{\text{РГ}}$ . Оскільки будь-яка ПАР впливає на обидва міжфазні натяги, вибір реагенту, який дає такий складний ефект, проводиться з врахуванням властивостей кожної конкретної системи. Наприклад, при використанні ПАР у нафтодобуванні, приготуванні пластичних змазок та в інших дисперсних системах. Крім більшого  $\Delta p$ , при поглинанні бажано також, щоб швидкість руху рідини в капілярі була достатньо великою. В горизонтальних капілярах, якщо не враховувати сили тяжіння, швидкість руху рідини визначається рівнянням Уошборна:

$$V = r\sigma P_1 P_2 \cos \theta_T P_1 P_2 / 4(\eta_1 h_1 + \eta_2 h_2).$$

Це рівняння записане для такої системи, в якій рідина  $P_2$  витісняється рідиною  $P_1$ ;  $h_1$  і  $h_2$  – довжини стовпців відповідних рідин в капілярі;  $\eta_1$  і  $\eta_2$  – в'язкості рідин.

Якщо рідина витісняє повітря, величина  $(\sigma_{\text{ТР}} \cos\theta/\eta)$  має розмірність швидкості і може служити мірою швидкості поглинання рідини порошком або пористим тілом.

Для оцінки швидкості поглинання використовується величина коефіцієнта швидкості капілярного поглинання рідин, яка визначається з рівнянь:

$$K = l/t \text{ або } d\gamma/dt = K(1 - \gamma),$$

де  $l$  – довжина, яку пройшла рідина за час  $t$ ;

$\gamma$  – ступінь поглинання рідини  $\gamma = \alpha_t/\alpha_\infty$ , яка дорівнює відношенню кількості рідини, поглиненої пористим тілом за час  $t$  до її кількості при максимальному насиченні  $\alpha_\infty$ .

При капілярному поглинанні рідин дисперсними тілами спостерігається набухання, яке характеризується збільшенням об'єму і маси порошку або тіла у часі; мірою його служить *ступінь набухання*:

$$\alpha = m/m_0$$

де  $m$  і  $m_0$  – маси вихідного та набухлого зразка.

Прилад (рис.1), складається з встановленої горизонтально вимірювальної трубки 1, один кінець якої з'єднаний через проміжну ємність з воронкою 3, а інший – зі штуцером кришки 4, яка через шліф сполучена з воронкою 3 і жорстко зафіксована. Всередині воронки встановлена сітка 5 з отвором 6, на якій розміщується скляна трубка (кювета) 7 із зразком порошкоподібного матеріалу 8. Кювета з пробкою і металічною трубкою прижимається до дна воронки пружиною 9. Прилад кріпиться на штативі і поміщається в термостат.

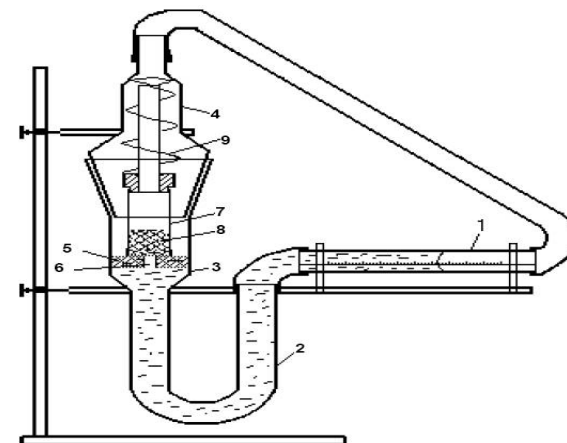


Рис. 1. Прилад для визначення змочування і набухання порошків і капілярного витіснення рідин із дисперсних систем:

1 - градуйована трубка; 2 - проміжна трубка; 3 - лійка; 4 -штуцер кришки; 5 -сітка; 6 -отвір; 7 -кювета; 8 -зразок порошкоподібної речовини; 9 - пружина

#### Хід виконання.

Наважку досліджуваного зразка 0,5...2,0 г, взяту на аналітичних вагах, поміщають в скляну кювету з поділками (7) з дном з фільтрувального паперу, закріпленого тефлоновим кільцем. Зразок ущільнюють на вібростолу або постукуванням кювети із зразком об дерев'яну підставку до постійного об'єму. Потім у воронку (3) наливають з допомогою піпетки 10 мл досліджуваної рідини і поміщають кружок фільтрувального паперу діаметром 10 мм, встановлюють меніск рідини у вимірювальному капілярі (трубці) на нульове положення, слідкуючи за тим, щоб під фільтрувальним

папером у воронці (3) не було бульбашки повітря. Якщо в приладі налито надлишок рідини, то його видаляють з допомогою фільтрувального паперу дотиком його до сітки (5) воронки (3). Коли меніск рідини знаходиться у нульовому положенні, скляну кювету (7) із зразком (8) і пробкою вставляють в кришку (4) і пальцем правої руки притримують кювету (7) із зразком (8); одночасно підпружинюючи кювету (7) із зразком (8) ми досягаємо щільного з'єднання дна кювети з фільтром воронки (3). Одночасно з дотиком дна кювети (7) до дна воронки (3) включають секундомір та відраховують об'єм поглинутої рідини у часі.

Запис результатів та їх обробку проводять наступним чином:

а) *швидкість поглинання рідин порошкоподібними речовинами.*

На основі одержаних даних будують кінетичні криві в координатах: об'єм поглинутої рідини—час ( $V=f(t)$ , рис.3,а); за нахилом прямої  $V=f(t^{1/2})$  (рис. 3,б) знаходять коефіцієнт швидкості  $K=V/t^{1/2}$

Якщо кінетика поглинання не описується рівнянням  $K=V^2/t$ , то використовують рівняння, у якому  $\gamma = V_t/V_\infty$ , де  $V_t$  – об'єм рідини, поглинутий зразком за час  $t$ ;

$V_\infty$  – об'єм рідини, поглинутий зразком при максимальному поглинанні.

Результати проведених вимірювань:

Температура дослід, °C

Маса зразка, г

Початковий об'єм зразка, мл

Кінцевий об'єм зразка, мл

Час відліку, с		Об'єм поглинутої рідини, мл	
1	2	3	Середнє

На основі експериментальних даних будують графік  $\gamma = f(t)$ . Коефіцієнт швидкості поглинання розраховують як величину, зворотну до значення першого статистичного моменту  $K=1/M_1$ , який визначається по експериментальній кривій кінетики поглинання  $\gamma=f(t)$  із застосуванням апроксимації за методом трапецій згідно рівняння:

$$M=\Delta t/2[(1-\gamma_{i-1})+(1-\gamma_i)]$$

або графічно, по площі над кривою  $\gamma = f(t)$  (рис.2, в). Розмірність величини  $K$  при цьому  $\text{с}^{-1}$ .

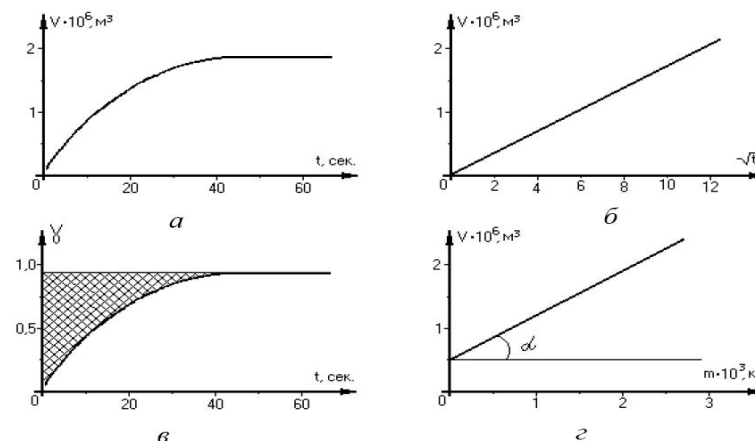


Рис. 2. Залежності: а – об'єм поглинутої рідини—час; б – об'єм поглинутої рідини—час<sup>1/2</sup>; в – ступінь поглинання рідини—час; г – об'єм поглинутої рідини—маса зразка

Використовуючи різні рідини та розчини електролітів, ПАР, полімерів, можна вивчити їх вплив на кінетику капілярного поглинання їх різними порошками.

б) *динамічні крайові кути* розраховують за швидкістю поглинання рідин з різними швидкостями змочування, використовуючи рівняння:

$$l^2 = r t \sigma \cos \theta / 2 \eta$$

де  $l$  – висота підняття (об'єм) поглинутої рідини за час  $t$ ;

$r$  – середній ефективний радіус капілярів (пор);

$\sigma, \eta$  – поверхневий натяг і в'язкість рідини відповідно.

Із співвідношення  $l^2/t$  визначають коефіцієнт швидкості капілярного поглинання  $K$ . Оскільки для рідини, що добре змочує,  $\cos \theta = 1$ , розв'язуючи вищевказане рівняння для випадку поглинання рідин, які добре (1) і погано (2) змочують, одержимо:

$$\cos \theta_2 = \eta_2 \sigma_1 K_2 / \eta_1 \sigma_2 K_1$$

У якості таких рідин для піску вибирають, наприклад, гексан і воду. Підставляючи значення величин коефіцієнту швидкості

поглинання, в'язкість та поверхневого натягу у формулу для  $\cos \theta$ , знаходять величину динамічного кута змочування.

в) *середнє значення вторинної пористості зразка*

Пористість порошку ( $m$ ) складається з внутрішньої пористості окремих часточок та міжчастинкової пористості, яка визначається дисперсністю порошку. Для визначення величини  $m$  необхідно виміряти максимальний об'єм рідини, в якому порошок не змінює свій об'єм, поглинутої зразком, і об'єм порошку в кюветі ( $V_0$ )

$$m = V_p / V_0$$

г) *коефіцієнт швидкості поглинання і показник набухання порошкоподібних матеріалів*

Показник набухання визначають за співвідношенням об'єму рідини (поглинутої 1 г порошку), в якій зразок набухає, до об'єму поглинутої рідини (на 1 г порошку), в якій порошок набухає:  $n = a_1 / a_2$ . Для знаходження кількості рідини, що поглинається 1 г зразка, будують графік залежності об'єму поглинутої рідини від маси зразка і за тангенсом кута нахилу визначають значення  $a$  без врахування об'єму рідини, що поглинається кружком з фільтрувального паперу. За експериментальними даними кінетики поглинання рідини визначають коефіцієнт швидкості поглинання рідини, в якій набухає зразок (наприклад: монтморіллонітова глина у воді, органомонтморіллоніт у бензолі або спирті).

д) *витіснення вуглеводневих рідин з гідрофільних мінеральних порошоків.*

Явище змочування можна спостерігати й тоді, коли замість повітря взято іншу рідину, яка не змішується з першою. Якщо кожна з двох рідин може змочувати поверхню, то між ними буде відбуватись конкуренція, аналогічна до конкуренції при адсорбції двох адсорбатів. Для вивчення ступеня вилучення та коефіцієнта швидкості витіснення вуглеводневих рідин спочатку визначають швидкість капілярного поглинання вуглеводневої рідини (декан, керосин, нафта) гідрофільним порошком (наприклад, кварцовий пісок, карбонат кальцію та ін.) на одному приладі, а на іншому приладі, заповненому водою (або водним розчином електролітів, ПАР) визначають ступінь вилучення і швидкість витіснення вуглеводневої рідини водою. Якщо зразок при цьому не змінює свій об'єм, то застосовують ущільнюючий поршень з пружиною, яка

прижимає зразок порошку до дна фільтра. На основі експериментальних даних будують залежність «ступінь поглинання – час» і визначають величину коефіцієнта швидкості витіснення. Аналогічні досліди по витісненню гасу, нафти з гідрофільних колекторів можна провести з водними розчинами різних концентрацій електролітів, ПАР, полімерів.

**Приклад 1.** Визначити константу швидкості набрякання полімеру за наступними даними:

Час набрякання, хв.	5	90	240	$\infty$
Ступінь набрякання, $\alpha$	0,33	2,33	3,41	3,66

*Рішення:* Кінетичне рівняння процесу набрякання ВМС в лінійній інтегральній формі може бути записано так:

$$\ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha)) = tk,$$

де  $\alpha_{\max}$  – максимальний ступінь набрякання;

$\alpha$  – поточний ступінь набрякання (на момент часу  $t$ );

$k$  – стала швидкості набрякання.

Константа швидкості набрякання дорівнює:

$$k = 1/t = \ln(\alpha_{\max} / (\alpha_{\max} - \alpha)).$$

Обчислюємо  $k$  для різних моментів часу:

$$k = 1/5 = \ln(3,66 / (3,66 - 0,33)) = 0,019 \text{ хв.}^{-1}$$

$$k = 1/90 = \ln(3,66 / (3,66 - 2,33)) = 0,011 \text{ хв.}^{-1}$$

$$k = 1/240 = \ln(3,66 / (3,66 - 3,41)) = 0,011 \text{ хв.}^{-1}$$

$$\text{Середнє значення: } k = 1/3(0,01 + 0,011 + 0,011) = 0,014 \text{ хв.}^{-1}$$

**Дослід 2. Визначення залежності поверхневого натягу від концентрації водних розчинів поверхнево-активних речовин**

*Реактиви та обладнання:* Сталагмометр, штатив, гумові трубки, 4...6 стаканчиків на 100 мл, 0,01Н; 0,1Н; 0,2Н; 0,5Н; 1Н; 2Н розчини оцтової кислоти. Для дослідження можна брати і інші розчини водорозчинних ПАР різної концентрації.

При малих концентраціях ПАР вуглеводневі ланцюги лежать на поверхні води. Зі збільшенням концентрації адсорбовані молекули займають всі місця на поверхні рідини. Такий шар утворює мономолекулярну плівку товщиною в одну молекулу адсорбованої речовини.

Дослід проводять в такій послідовності:

1. Методом описаним в роботі 1 визначають число крапель дистильованої води при витіканні зі сталагмометру з об'єму  $V$ . Дослід повторюють 2...3 рази і беруть середню величину.
2. Сталагмометр промивають досліджуванним розчином, потім засмоктують розчин як вказано в п. 1 роботи 1 і визначають число крапель. Дослід повторюють 2...3 рази і беруть середню величину.
3. Визначають питому вагу розчинів.
4. Дослідні дані заносять в табл. 5.3 і роблять розрахунки поверхневого натягу.

Таблиця 5.3- Результати проведених досліджень

Концентрація розчинів $\text{CH}_3\text{COOH}$	Число крапель				Густина, $\text{кг/м}^3$	Поверхневий натяг, Н/м
	1	2	3	Середня кількість		
0,01						
0,1						
0,2						
0,5						
1,0						
2,0						

5. На основі досліджених даних будують графік залежності  $\sigma = f(C)$ . Дати пояснення про характер зміни  $\sigma$  із збільшенням концентрації кислоти.

### Дослід 3. Добування тікольного каучуку

Одним з перших промислових синтетичних еластомерів був хлоропреновий каучук. Він зберігає своє значення і до сьогодні. Його виробництво та споживання продовжує розвиватися відповідно до сучасних темпів розвитку. Це обумовлено специфічними властивостями гуми на його основі: вогнестійкістю, високою стійкістю до різних видів старіння, в тому числі озонного та атмосферного, задовільною стійкістю до дії нафтових продуктів і деяких агресивних середовищ, чудовою адгезією до багатьох поверхонь, доброю сумісністю з різними еластомерами та ін. Еластичність і механічні властивості спільно з вище вказаними властивостями забезпечують високу атомну витривалість та зносостійкість гум. Основні споживачі хлоропренових каучуків – це

виробництва гумових технічних виробів (ГТВ) і електротехнічна промисловість, які споживають більше 75% усього каучуку. Асортимент вироблених хлоропренових каучуків досить широкий. Випускаються каучуки, які відрізняються один від одного стабільністю під час зберігання, здатністю до кристалізації, можливістю виготовлення гум відповідного забарвлення, в'язкістю, технологічними властивостями та ін., що пов'язано з умовами полімеризації, природою та складом регуляторів та стабілізаторів, природою та вмістом мономерів, складом співполімерів.

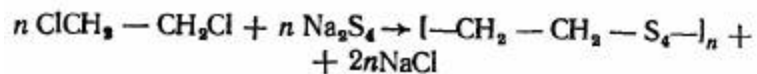
Усі типи каучуків прийнято поділяти відповідно до їх призначення за способом регулювання молекулярної маси (ММ) на групи. Найбільш широко використовують поділ на 4 групи:

- каучуки загального призначення, модифіковані сіркою - регулювання за допомогою тіорамдисульфідів;
- каучуки загального призначення, які не містять сірки - регульовані меркаптанами;
- каучуки спеціального призначення, які використовують тільки для приготування адгезивів;
- каучуки спеціального призначення з відповідними особливими властивостями.

Основними виробниками хлоропренових каучуків є США, Німеччина, Франція, Японія, Англія. Каучуки випускають під назвами: нейрит, неопрен, байпрен, бутаклор, скайпрен. Маркування каучуків прийняте різне, але в основі його лежить вказування способу регулювання ММ, здатності до кристалізації, в'язкості та інших особливостей полімеру. За будовою та властивостями розрізняються каучуки загального призначення, регульовані сіркою чи меркаптанами. До промислових типів хлоропренових каучуків належать також співполімери хлоропрену з іншими мономерами: дихлорбутадієном, нітрилом акрилової кислоти (НАК), діізопропілбензолом та ін.

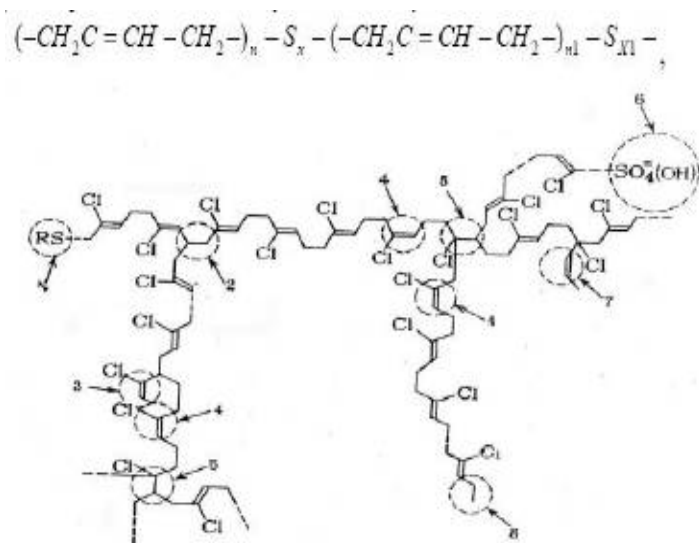
Полісульфідні каучуки-тіколи є продуктом поліконденсації аліфатичних дигалогенпохідних (наприклад, дихлоретану) з сульфідами або полісульфідами натрію:





Молекулярна структура еластомеру змінюється залежно від типу застосованого регулятора, умов полімеризації, а також від складу та співвідношення мономерів у випадку співполімеризації. Можуть існувати три форми поліхлоропрену:  $\alpha$ -полімер – лінійний, розчинний поліхлоропрен,  $\beta$ -полімер представляє собою жорсткий, нерозчинний, сильно структурований поліхлоропрен, а  $\gamma$ -форма має рідку сітку, яка не обмежує гнучкості полімерних ланцюгів.

Рецепти **гумових сумішей** на основі хлоропренових каучуків складають на основі загальних принципів і потреб. Проте вибір інгредієнтів залежить від їх поведінки під час переробки (особливо під час вулканізації) гумових сумішей, обумовлених специфічними властивостями каучуку.



де  $n=80-110$ , а  $x=2-6$

Ефективний процес вулканізації хлоропренових каучуків у принципі можна здійснити за допомогою досить широкого набору речовин. Проте в промисловості в основному застосовують обмежене число речовин, серед яких головну роль відіграють

оксиди металів (внаслідок цінного комплексу властивостей і доброго співвідношення структурних параметрів). Для каучуків, регульованих сіркою, у більшості випадків використовують тільки ці вулканізуючі агенти. Проте для каучуків, регульованих меркаптанами, необхідна ще домішка прискорювачів вулканізації.

Хлоропреновий каучук здатний до структурування під час нагрівання за відсутності будь-яких вулканізуючих речовин. Тобто він здатний до термовулканізації. Було відмічено, що структурування прискорюється оксидом цинку та хлоридами металів, а сповільнюється вторинними ароматичними амінами. Хлоропренові каучуки здатні утворювати термовулканізати більш енергійно і за значно нижчих температур, ніж БСК, СКБ чи СКН.

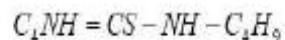
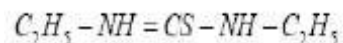
Оксиди можна розділити за впливом на швидкість вулканізації поліхлоропрену в присутності сірки на чотири групи:

- високої активності – оксиди магнію, цинку, ртуті та кальцію;
- середньої активності – оксиди сурми, барію, кадмію, алюмінію, свинцю, мангану, заліза та берилію;
- нейтральні – оксиди міді, хрому, ванадію, вольфраму та титану;
- сповільнюючі вулканізацію – оксиди миш'яку та молібдену.

Для підвищення швидкості та ступеня вулканізації каучуків застосовують спеціальні речовини. Ці речовини є додатковими вулканізуючими агентами, а не прискорювачами вулканізації в тому розумінні, яке зазвичай вкладається в цей термін. Вони належать до різних класів органічних сполук, але більшість з них є гетероциклічними, містять атоми азоту чи сірки.

Найбільше промислове значення мають похідні меркаптоімідазоліну, точніше 2-меркаптоімідазолін, чи етилентіокарбаміду. Він відомий під торговою назвою мерказин I, NA-22, вулкацит NPV та ін. Зазвичай використовують 0,5-1 мас. ч. прискорювача, але дозування залежить від виду і призначення суміші. Друге місце у промисловому використанні займають тіокарбамід і похідні: моно- і дизаміщені бензилтіокарбаміди, триалкілтіокарбаміди, дифурфурилтіокарбаміди, цикlopентадієнілтіокарбаміди. Для приготування швидковулканізованих сумішей у промисловості рекомендують

використовувати диетилтіокарбамід (торгова назва - діетим та пензон Е):



(торгова назва дибутим, пезон В) дибутилтіокарбамід.

Для зменшення підвulkanізації доцільно застосовувати ці сполуки в комбінації з тіурамами, ди-о-толілгуанідином чи каптаксом. Для ультрашвидкісної вулканізації рекомендують диетилтіокарбамід. Гуми вулканізовані вище згаданими речовинами володіють меншим теплоутворенням і більш високою динамічною витривалістю порівняно з серійними; клинові паски відрізняються великою довговічністю.

Якщо в суміш разом зі смолою ввести її затверджувачі (м-фенілендіамін або фталевий ангідрид), то збільшується міцність і зменшується еластичність гум, збільшується стійкість до теплового старіння та до дії агресивних середовищ. З мінеральних наповнювачів особливо рекомендують колоїдну кремнекислоту та каолін, так як карбонат кальцію сильно погіршує атмосферо- та озоностійкість.

Оскільки хлоропренові каучуки належать до числа полярних маслостійких полімерів, то як пластифікатори чи технологічні пом'якшувачі може використовуватись невелика кількість речовин. Вибір пластифікаторів, крім того, визначається конкретним призначенням гумового виробу, а також його ціною та дефіцитом. В гумових сумішах на основі хлоропренових каучуків звичайно як пластифікатори використовують продукти переробки нафти та кам'яного вугілля, складні ефіри, деякі види полімерних вуглеводів. Для зменшення липкості як спеціальні пластифікатори застосовують вищі жирні кислоти - для покращення конфекційних властивостей - каніфоль, кумарон-інденкові смоли, складні ефіри алкілсульфоокислот та ін. Для підвищення морозостійкості широке розповсюдження одержали деякі види складних ефірів.

Одне з головних питань, яке треба вирішувати під час вибору пластифікатора, це його сумісність з полімером. Сумісність можна оцінити за набуханням полімеру в пластифікаторі з наступним

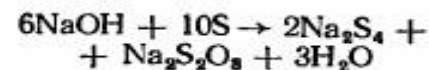
розрахунком параметру взаємодії полімер - рідина. Краще суміщаються масла, які містять у метан-нафтенівій фракції значну кількість ароматичних вуглеводнів і порівняно мало парафінів. Для досягнення високої сумісності нафтових масел з поліхлоропреном (до 100 мас. ч. на 100 мас. ч. каучуку) потрібно, щоб вміст в них ароматичних вуглеводнів становив близько 75 %. Проте ця величина залежить від молекулярної маси - з її зменшенням підвищується степінь сумісності. Насичені сполуки, які є в маслі, повинні бути нафтового характеру, хоча в невеликих кількостях можуть бути і низькомолекулярні парафінові вуглеводні.

Для зниження кристалічності гум дуже цінні виявились масла, які містять асфальтени, але вони різко понижують міцність вулканізаторів. Підвищення в'язкості зменшує ефективність масел як технологічних пом'якшувачів та погіршує їх низькотемпературні властивості, проте воно надає гумовим сумішам відповідну "каркасність". Найбільш значне пониження температури склування викликає фракція легких ароматичних вуглеводнів, яка містить моноциклічні ароматичні структури.

Домішка алкілбензолу до фракції середніх ароматичних вуглеводнів понижує температуру на 10-19 °С. Для зменшення процесів кристалізації представляють цікавість нафтові масла, які містять важкі ароматичні сполуки.

**Реактиви і обладнання:** натрію гідроксид, магнію оксид (тв., х.ч.), дихлоретан, етанол; фарфоровий стакан на 150 мл, скляна паличка, воронка для фільтрування; прилад для синтезу (рис.3), фарфорова чашка.

**Хід роботи:** натрію тетрасульфід утворюється при нагріванні чистої сірки з концентрованим розчином їдкоого натру:



До 15,5 г натрій гідроксиду в фарфоровому стакані прилити 50 мл теплої води і нагріти розчин до кипіння. Повільно невеликими порціями додати 22 г чистої порошкоподібної сірки і отриману суміш нагріти до кипіння при постійному перемішуванні скляною паличкою. Нагрівання проводити на азбестовій сітці, не допускаючи бурного кипіння розчину. Коли вся сірка розчиняється, нагрівання

припинити, а утворений бурий розчин відфільтрувати через лійку з ватою. Поліконденсацію утвореної речовини з дихлоретаном (10 мл речовини з 3 мл 95% етанолу) провести при 343 К у присутності розтертого в порошок магній оксиду (0,7 г). Галогенпохідне вводити по краплям при постійному перемішуванні розчину впродовж 20-30 хв., потім перемішування продовжити ще 10-15 хв. при вище вказаній температурі.

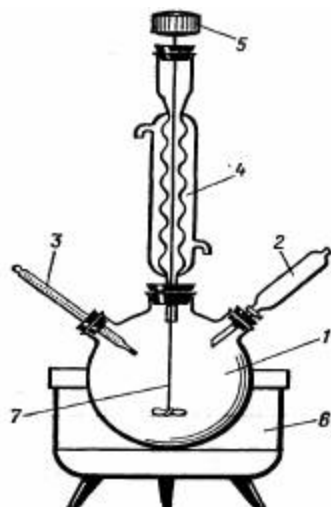


Рисунок 3- Прилад для синтезу тіокольного каучуку:  
1- трьохгорла колба; 2- крапельна воронка; 3-термометр; 4- зворотний холодильник;  
5- двигун; 6-водяна баня; 7-мішалка

Вміст колби вилити в фарфоровий стакан, а залишений на дні каучук промити холодною, потім теплою водою; віджати між листками фільтрувального паперу, зважити і обчислити вихід у перерахунку на дихлоретан та заповнити таблицю:

Взяли					Отримали
Дихлоретан, мл	Сірка, г	Натрій гідроксид, г	Спирт, мл	Магній оксид, г	Тіокольний каучук, г, %

#### Дослід 4. Якісний аналіз полімерів

**Реактиви і обладнання:** зразки полімерів, набір розчинників, металічні натрій чи калій, розчин натрій гідроксиду (10%),

універсальний індикаторний папір, розчин нітрату срібла і хлориду барію (концентрація 0,02 моль/л), розчин бром, розчини сульфату і хлориду феруму (III), розчини перманганату калію і соляної та азотної кислот (10%); спиртівка, тигельні щипці, пробірки довжиною 75 мм діаметром 10 мм з газовідвідними трубками, мідний дріт.

**Хід роботи.** Зразки полімерів опускають у розчинники і спостерігають за їх розчинністю. Інші разки вносять у зовнішню частину полум'я і візуально спостерігають. Якщо зразок плавиться і зморщується, його тримають у полум'ї до загорання, але не більше 10 с. Запалений зразок спостерігають за межею полум'я протягом перших 2 с. Відмічають запах продуктів горіння.

Якщо за характером горіння важко визначити тип полімеру, то проводять піроліз. Зразок переносять у пробірки з вище згаданими розмірами, закривають їх корком з вставленою зігнутою скляною трубкою, другий кінець якої опущений у іншу пробірку з водою для вловлювання газуватих продуктів піролізу. Пробірку з зразком нагрівають над спиртівкою 3-5 хв. і аналізують водний розчин продуктів піролізу: визначають рН середовища, діють  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ . Зразок (шматочок) сплавляють у витяжній шафі з металічним натрієм (горошина) в сухій пробірці з невеликим отвором. Плав обробити водою, розчин відфільтрувати, до  $\frac{1}{4}$  фільтрату долити розчини сульфату і хлориду феруму (III), нагріти до кипіння, охолодити і підкислити розчином  $\text{HCl}$ . Якщо у полімері є азот, розчин забарвиться у синій колір завдяки утвореній берлінській лазурі  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Плав полімеру з натрієм нанести на срібну пластинку. Про присутність сірки у полімері вказуватиме темна пляма на пластинці. Шматочок полімеру розчинити у розчиннику, змочити у розчині мідний дріт і внести у полум'я спиртівки. Зелене забарвлення полум'я вказує на присутність галогенів.

Результати спостереження записати у таблицю:

№	Колір	Запах	Розчинність				Характер горіння	Запах	Аналіз продуктів піролізу	Полімер
			ацетон	дихлоретан	бензол	етанол				

#### Дослід 4.Висолювання високомолекулярних сполук

**Реактиви та обладнання:** розчини ВМС (желатин, крохмаль, тощо), сухі солі –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ , пробірки, ваги. У 3...4 пробірки залити по 5 мл одного з розчинів ВМС. Зважити по 2 г сухих солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ). В першу пробірку додати ~0,2...0,3 г однієї з солей і перемішувати до повного розчинення солі. Повторити додавання солі до появи помутніння розчину з наступним утворенням осаду. Зважити сіль, яка залишилась, і розрахувати поріг висолювання за рівнянням:

$$c = \frac{a - b}{M} \frac{1000}{V},$$

де  $a$  – вихідна маса солі, г;

$b$  – маса невикористаної солі, г;

$M$  – молекулярна маса солі;

$V$  – об'єм розчину ВМС, мл.

Дослід провести з 2...3 солями. Оскільки розчини ВМС можуть бути трохи каламутні, в одну з пробірок налити вихідний розчин ВМС і використовувати її для порівняння.

#### Приклади розрахунку

1. Склад реакційної суміші 1,4 моль гліцерину і 1,4 моль фталевого ангідриду. Обчислити  $K_{\text{Чтеор}}$ , масу виділеної води і вихід гліфталевої смоли (%), якщо  $K_{\text{Чпр}}=120$

мг,  $m_{\text{пр}}=301,6$  г

**Рішення:**  $m_x=1,4 \times 92 + 1,4 \times 148 = 336$  г

$K_{\text{Чтеор}} = (2 \times 56,11 \times 1000 \times 1,4) / 336 = 466,2$  мг

$m_{\text{H}_2\text{O}} = (1 - 120 / 466,2) \times 18 \times 1,4 = 18,9$  г

$m_{\text{теор}} = 336 - 18,9 = 317,1$  г

$\eta = (301,6 / 317,1) 100 = 95\%$

2. Рецепт полімеризації:

- стирол 100 мас. часток, 50 мл або  $50 \times 0,903 = 45,15$  г;

- вода 200 мас. часток, 90,3 г;

- емульгатор 3 мас. частки, 1,35 г;

- відновник 0,6 мас. частки, 1,8 г;

- ініціатор 0,7 мас. частки, 0,315 г.

Всього завантажили 138,915 г

Концентрація мономеру в вихідній суміші:

$45,15 : 138,915 \times 100 = 32,5\%$ .

На аналіз взяли 1,5 г реакційної суміші (латексу), отримано 0,37 г полімеру.

Концентрація полімеру в латексі:

$0,37 : 1,5 \times 100 = 24\%$ .

Маса мономеру в пробі:

$1,5 \times 0,325 = 0,4875$  г.

Вихід полімеру:

$0,37 : 0,4875 \times 100 = 75,8\%$ .

#### Контрольні питання

1. Реакції полімеризації і поліконденсації, їх механізми, способи їх здійснення в промисловості (в емульсії, в розчині, тощо).

2. Особливості проведення оборотних і необоротних реакцій поліконденсації.

3. Поняття термопластичних і термореактивних полімерів на прикладі фенолформальдегідних смол (вказати тип смоли і її властивості).

4. Реакція утворення новолачних і резольних фенолформальдегідних смол (новолачних, резольних, гліфталевих), реакції, що відбуваються при твердінні.

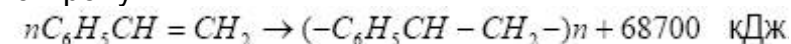
5. Властивості і структура полімеризаційних полімерів '(полістиролу і поліметилметакрилату), умови їх добування в промисловості.

6. Склад і властивості пластмас, їх класифікація.

7. Стадії і умови, хімічні реакції добування і властивості тіоколів.

8. Процес набрякання і розчинення ВМС.

9. Скласти матеріальний і тепловий баланс реактора полімеризації стиролу:



Продуктивність за стиролом – 2000 кг/год., який подається в реактор за температури 50 °С. Реакція полімеризації здійснюється в ізотермічному режимі. Температура реакційної маси на виході дорівнює 145 °С. Ступінь перетворення стиролу становить 0,9. Температура охолоджуючої води на вході дорівнює 20 °С, а на виході 60 °С. Прийняти теплоємність компонентів реакційної суміші наступними:

Теплоємність, кДж / (кг град), при температурі, °С	Стирол	Полістирол
50	1,742	1,457
145	2,479	3,1

Втрати теплоти на виході становлять 1,5 %.

10. Чим принципово відрізняються розчини ВМС від колоїдних розчинів?

11. Перерахуйте специфічні особливості розчинів ВМС. Якими властивостями вони подібні до колоїдних розчинів?

12. Запишіть в диференціальній і інтегральній формах кінетичне рівняння для процесу набрякання.

13. Основні стадії набрякання ВМС. Чим завершується обмежене і необмежене набрякання?

14. Які знаки і чому мають  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  у процесі набрякання?

15. Яким чином можна визначити константу швидкості набрякання полімеру? Як і чому впливає температура на швидкість набрякання?

16. Що таке тиск набрякання? Як впливає зміна зовнішнього тиску на максимальний

ступінь набрякання?

17. Що таке ізоелектрична точка? Як і чому впливає рН розчину на максимальну степінь набрякання? (намалюйте графік). Відповідь пояснити.